北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶

赵姣 孙少妮 姜春胜 孙丽丽 曹学飞

Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi-stimulus responsive behavior and self-healing properties

Zhao Jiao, Sun Shaoni, Jiang Chunsheng, Sun Lili, Cao Xuefei

引用本文:
赵姣, 孙少妮, 姜春胜, 孙丽丽, 曹学飞. 具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(6):152-161. doi: 10.12171/j.1000-1522.20250104
Zhao Jiao, Sun Shaoni, Jiang Chunsheng, Sun Lili, Cao Xuefei. Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi-stimulus responsive behavior and self-healing properties[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(6):152-161. doi: 10.12171/j.1000-1522.20250104

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20250104

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米纤维素表面聚丙烯酸丁酯原位修饰

In-situ surface modification of cellulose nanofibril with poly(butyl acrylate)

北京林业大学学报, 2019, 41(10): 137-146. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20190201

糠醛渣木质素接枝聚丙烯酸水凝胶对Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}吸附性能研究

Adsorption properties of lignin-g-polyacrylic acid hydrogel on Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

北京林业大学学报, 2017, 39(12): 102-111. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20170309

木质素基聚电解质薄膜的制备及其力学性能

Preparation of lignin-based polyelectrolyte film and its mechanical properties

北京林业大学学报, 2019, 41(2): 125-133. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20180281

磁控溅射法制备纳米氧化锌/木材复合材料及其物理性能变化

Preparation of nano ZnO/wood composite by magnetron sputtering and its physical property change

北京林业大学学报, 2019, 41(1): 119-125. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20180303

刺激植物响应蛋白基因*Epl1*克隆、原核表达及功能初探

Cloning, prokaryotic expression and function of the eliciting plant response protein of *Trichoderma asperellum*

北京林业大学学报, 2018, 40(1): 17-26. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20170249

一步水热合成ZnO/水热炭复合材料及其性能表征

One-step hydrothermal synthesis and characterization of the ZnO/hydrothermal carbon composite material

北京林业大学学报, 2017, 39(7): 111-116. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20170014

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250104

具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶

赵　姣[1]　孙少妮[1]　姜春胜[2]　孙丽丽[1]　曹学飞[1]
（1. 北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083；2. 中轻特种纤维材料有限公司河北省先进纸基功能材料技术创新中心，河北 廊坊 065001）

摘要:【目的】水凝胶在生物传感器、伤口敷料、组织工程、药物控释和超级电容器等领域具有广泛应用前景。然而，传统聚乙烯醇（PVA）水凝胶功能较为单一且缺乏自修复能力，这在一定程度上限制了其应用范围。因此，赋予 PVA 水凝胶多刺激响应性和自修复能力，对于拓展其应用领域至关重要。**【方法】**通过在 PVA 中引入纤维素纳米晶（CNC）和硼酸酯键，并结合冻融处理，制备一种具有优异力学性能和多刺激响应行为的自修复 PVA/CNC/四硼酸钠水凝胶（PCBs）。**【结果】**（1）CNC 和四硼酸钠的加入可显著提高 PCBs 的力学性能。当 PVA/CNC/四硼酸钠的质量比为 10∶1.5∶1（$PCB_{0.1}$）时，$PCB_{0.1}$ 的抗拉强度是纯 PVA 水凝胶的 4.4 倍，且该凝胶具有良好的自修复能力，$PCB_{0.1}$ 的自修复效率达 90% 以上。（2）$PCB_{0.1}$ 具有多刺激响应行为。在温度、pH 等外部环境刺激下，$PCB_{0.1}$ 表现出良好的可逆凝胶−溶胶转化特性。（3）当 $PCB_{0.1}$ 的拉伸率从 60% 提高到 220% 时，$PCB_{0.1}$ 的光学性质发生显著变化，偏光下该凝胶的干涉色从蓝色逐渐变为绿色、黄色、红色和紫色。（4）$PCB_{0.1}$ 具有良好的离子响应性，对 SO_4^{2-}、Ca^{2+} 表现出敏感性。**【结论】**通过简单共混 PVA、纤维素纳米晶（CNC）和四硼酸钠，并结合冻融处理，成功制备了一种具有多刺激响应行为和自修复能力的 PVA/CNC/四硼酸钠水凝胶。该水凝胶具有制备工艺简便、成本低廉、力学强度高和响应性能优异等优点，在多功能传感器和防伪材料领域展现出广阔的应用前景。

关键词：聚乙烯醇（PVA）；水凝胶；纤维素纳米晶（CNC）；冻融；自修复材料；多刺激响应行为；多功能水凝胶
中图分类号：TQ317.3；S216.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)06−0152−10
引文格式：赵姣，孙少妮，姜春胜，等. 具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶［J］. 北京林业大学学报，2025，47(6)：152−161. Zhao Jiao, Sun Shaoni, Jiang Chunsheng, et al. Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi-stimulus responsive behavior and self-healing properties[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(6): 152−161.

Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi-stimulus responsive behavior and self-healing properties

Zhao Jiao[1]　Sun Shaoni[1]　Jiang Chunsheng[2]　Sun Lili[1]　Cao Xuefei[1]
(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Hebei Province Advanced Paper-Based Functional Materials Technology Innovation Center, Sinolight Special Fiber Materials Co., Ltd., Langfang 065001, Hebei, China)

Abstract: [**Objective**] Hydrogels have a wide range of applications in areas such as biosensors, wound dressings, tissue engineering, controlled drug release and supercapacitors. Traditional polyvinyl alcohol (PVA) hydrogels have relatively single functions and lack self-healing ability, which limits their applications

收稿日期: 2025−03−24　**修回日期:** 2025−05−12
基金项目: 国家自然科学基金项目（32071717）。
第一作者: 赵姣。主要研究方向：多功能水凝胶。Email: zhaojiao1025@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 孙少妮，副教授。主要研究方向：生物质组分清洁分离及高值化利用。Email: sunshaoni@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

to a certain extent. Therefore, it is essential to endow PVA hydrogels with multi-stimulus responsiveness and self-healing ability to broaden their potential applications. [**Method**] In this study, self-healing PVA/CNC/sodium tetraborate hydrogels (PCBs) with excellent mechanical properties and multi-stimulus responsive behaviors were prepared by introducing cellulose nanocrystal (CNC) and borate bonds into PVA and combining them with freeze-thaw treatment. [**Result**] (1) The addition of CNC and sodium tetraborate significantly enhanced the mechanical properties of PCBs. When the mass ratio of PVA/CNC/ sodium tetraborate was 10∶1.5∶1 ($PCB_{0.1}$), the tensile strength of $PCB_{0.1}$ was 4.4 times higher than PVA hydrogel. Moreover, the hydrogel $PCB_{0.1}$ exhibited excellent self-healing properties, which showed a self-healing efficiency higher than 90%. (2) The $PCB_{0.1}$ exhibited multi-stimulus response behavior. $PCB_{0.1}$ showed excellent reversible gel-sol transition behaviors under external environmental stimuli such as temperature and pH. (3) When the tensile strain of $PCB_{0.1}$ increased from 60% to 220%, significant changes in its optical properties were observed. Under polarized light, the interference color of hydrogel gradually shifted from blue to green, yellow, red, and purple. (4) $PCB_{0.1}$ exhibited ionic responsiveness and showed sensitivity to SO_4^{2-} and Ca^{2+}. [**Conclusion**] The PVA/CNC/sodium tetraborate composite hydrogels with multi-stimulus responsive behavior and self-healing ability can be prepared successfully by simply mixing PVA, CNC, and sodium tetraborate and then subjecting them to freeze-thaw treatment. These hydrogels are easy to prepare and have the advantages of low cost, high strength, and good responsiveness, which show certain application potential in the fields of multi-functional sensors and anti-counterfeiting.

Key words: polyvinyl alcohols (PVA); hydrogels; cellulose nanocrystals (CNC); freeze-thaw; self-healing materials; multi-stimulus-responsive behavior; multifunction hydrogels

水凝胶是一种具有柔软三维网络结构的材料，因其优异的柔韧性和生物相容性，在生物传感器、伤口敷料、组织工程、药物控释和超级电容器等领域得到了广泛应用[1]。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol，PVA)具有良好的生物相容性和水溶性，其结构由疏水性(CH_2—CH_2)主链和亲水性(—OH)侧基组成，是制备水凝胶的传统原料。然而，传统 PVA 水凝胶不具备自修复能力，一旦受到损伤，其结构和性能会发生不可逆的改变，从而影响其使用寿命和应用效果[2]。自修复是指材料在受到损伤后，能够通过化学键的断裂与重组、分子间作用力的变化、纳米级别的自组装等自动恢复其原有结构和功能的特性。自修复材料能够在一定程度上模拟生物体的自我修复能力，从而提高材料的使用寿命、可靠性和安全性。因此，赋予 PVA 水凝胶自修复性能已成为提高 PVA 水凝胶耐用性和使用寿命的重要方法[3]。

根据作用机制不同，材料的自修复可通过非共价相互作用(如氢键、金属−配体配位、主−客体相互作用、π-π 堆叠作用)以及动态共价键(如亚胺键、二硫键、Diels-Alder 反应)获得[4]。其中，动态可逆共价键在自修复水凝胶中具有显著的优势，包括更高的键强度和稳定性、可控的修复条件、更长的使用寿命以及多功能性等[5]。硼酸酯键是典型的动态可逆共价键，在室温下无需外部刺激就可以实现自修复，其动态可逆性、刺激响应性、高修复效率以及广泛的应用前景使之在智能材料、生物医学和柔性电子等领域展现出巨大的潜力[6]。研究表明 PVA 与四硼酸钠通过简单共混即可生成动态硼酸酯键，其迁移可以促进水凝胶的自修复，从而形成结构稳定的自修复水凝胶。Wang 等[7]制备的 PVA/四硼酸钠水凝胶表现出优异的自修复能力。然而，自修复水凝胶尚存在力学性能差、功能相对单一等问题[8]。因此，在不牺牲 PVA 水凝胶自修复性能的情况下，提高其力学性能是极具挑战性但也极为重要的研究方向[9]。

将纳米颗粒，如二氧化钛(TiO_2)[10]、壳聚糖[11]、木质素[12]、纤维素[13]和银[14]等，分散到水凝胶中是提高其力学性能的有效方法。其中，纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals，CNC)作为一种环境友好型可再生材料，因其具有高强度、良好的生物相容性以及广泛的自然可得性等特点而备受关注[15]。研究表明质量分数 1% 的 CNC 作为增强剂加入到 PVA 水凝胶中，其抗压强度从 17.5 kPa 增加到 53.0 kPa，增加了 203%[16]。此外，CNC 还具有特殊的光学特性，其定向排列可在一定程度上引起复合材料光学性质的显著变化[17]。因此，CNC 的引入在改善水凝胶力学性能的基础上，可进一步扩展其功能特性。例如，含有 CNC 的水凝胶可通过改变 CNC 的排列对外界刺激做出反应。Hiratani 等[18]利用机械剪切技术制备了含有 CNC 的聚丙烯酰胺水凝胶，这些水凝胶在外部刺激下显示出明显的颜色变化。

鉴于此，本研究拟将 CNC 和四硼酸钠引入 PVA 水凝胶中，采用简单的冻融法制备一系列具有优异力学性能、自修复能力和多重刺激响应特性的 PVA 水凝胶。拟考察四硼酸钠用量对水凝胶力学性能和溶胀性能的影响，研究自修复前后水凝胶的流变性和力学性能，并探索水凝胶对温度、pH、拉伸等外界刺激的响应性。本研究旨在通过向 PVA 中引入 CNC 和硼酸酯键，制备具有优异力学性能和多刺激响应行为的自修复 PVA 水凝胶，从而拓展其在多功能传感和防伪领域的应用。

1 材料与方法

1.1 材 料

纤维素纳米晶体悬浮液（质量分数 5.3%；CNC 直径 35 ~ 40 nm，长度 ~ 230 nm）购自天津木精灵生物技术公司，聚乙烯醇（PVA，聚合度 1 750 ± 50）购自爱为生物科技有限公司，四硼酸钠（$Na_2B_4O_7·10H_2O$）购自国药化学试剂公司，无水硫酸钠、无水氯化钙、亚甲基蓝和氢氧化钠购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，盐酸购自上海玻尔化学试剂有限公司。所有试剂均为分析级，使用时无需进一步纯化。

1.2 水凝胶制备方法

首先，将 PVA 和 CNC 悬浮液按一定质量比置于去离子水中，在 95 ℃ 下充分混合。其次，将四硼酸钠缓慢加入到 PVA/CNC 的混合溶液中，使其均匀分散。在上述反应中，PVA、CNC、四硼酸钠和去离子水的总质量为 10 g，具体条件见表 1。最后，将混合溶液冷却至室温后，对其进行冻融处理（−20 ℃ 冷冻 8 h，室温解冻 2 h），使其形成水凝胶。

1.3 水凝胶性能表征

1.3.1 化学结构测试

利用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR；Nicolet iN10，Thermo Science）对水凝胶的化学结构进行表征。

表 1 不同水凝胶样品的组成

Tab. 1 Composition of different hydrogel samples g

名称	聚乙烯醇	纤维素纳米晶	四硼酸钠	去离子水
P	1.00	0	0	9.00
PC	1.00	0.15	0	8.85
PB	1.00	0	0.10	8.90
$PCB_{0.06}$	1.00	0.15	0.06	8.79
$PCB_{0.08}$	1.00	0.15	0.08	8.77
$PCB_{0.1}$	1.00	0.15	0.10	8.75
$PCB_{0.2}$	1.00	0.15	0.20	8.65

1.3.2 力学性能和自修复测试

采用流变仪和万能试验机对水凝胶的流变特性及物理性质进行研究，以评估水凝胶的自修复行为。通过动态频率扫描流变仪（Anton Paar GmbH，Anton Paar）测试了原始水凝胶与自修复 10 s 后水凝胶的流变性能。水凝胶的力学性能通过万能试验机（UTM6503，深圳三思纵横科技股份有限公司）进行测定，控制拉伸速度为 50 mm/min，负载传感器为 100 N。对原始水凝胶与自修复 24 h 后的水凝胶进行拉伸测试，根据式（1）计算水凝胶的自修复效率（E_H），以评估拉伸自修复强度。

$$E_H = \frac{E_h}{E_o} \times 100\% \tag{1}$$

式中：E_h 为自修复后水凝胶的拉伸强度，kPa；E_o 为原水凝胶的拉伸强度，kPa。

1.3.3 溶胀测试

采用冷冻干燥机（P20T，Thermo Science）制备干凝胶，通过测定干凝胶在吸水过程中的质量变化，研究了水凝胶的溶胀特性。将干凝胶 $PCB_{0.06}$、$PCB_{0.08}$、$PCB_{0.1}$ 和 $PCB_{0.2}$ 在 25 ℃ 去离子水中浸泡，每隔一段时间取出水凝胶，使用滤纸吸去水凝胶表面多余的水分，每个样品称量质量 3 次，取平均值作为最终结果。当连续 3 次测量的质量变化小于 0.001 g 时，判定样品达到了平衡状态。平衡溶胀率（R_{ES}）按式（2）计算。

$$R_{ES} = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100\% \tag{2}$$

式中：m_s 为水凝胶浸泡一段时间后的质量，g；m_d 为水凝胶在干燥状态下的质量，g。

1.3.4 热响应性能测试

取 1 mL $PCB_{0.1}$ 水凝胶置于玻璃瓶中，首先在室温 25 ℃ 下静置 15 min，随后将其转移至 90 ℃ 的烘箱中加热 15 min，观察并记录水凝胶物理状态的变化。

1.3.5 pH 响应性能测试

向 2 mL $PCB_{0.1}$ 水凝胶中加入 1 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液，振荡混合 5 min；随后加入 2 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌 5 min，观察并记录水凝胶物理状态的变化。

1.3.6 光学性能测试

用偏振光学显微镜（polarizing optical microscope，POM；DM2500，Leica）拍摄 $PCB_{0.1}$ 水凝胶在外界刺激下的光学性能。水凝胶拉伸率（T_E）的计算如式（3）所示。

$$T_E = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中：L_0 为水凝胶的初始长度，cm；L 为水凝胶拉伸后的长度，cm。

1.3.7　防伪潜力

将水凝胶 $PCB_{0.1}$ 切割成尺寸 2 mm（宽）× 2 mm（厚）× 20 mm（长）。以 200% 伸长率进行预拉伸，依次在 2 mol/L Na_2SO_4 溶液、3 mol/L $CaCl_2$ 溶液和去离子水中浸泡 30 min，观察水凝胶在 POM 下的颜色变化。其中，在 Na_2SO_4、$CaCl_2$ 溶液中浸泡 30 min 后，用去离子水冲洗掉水凝胶表面残留的溶液。

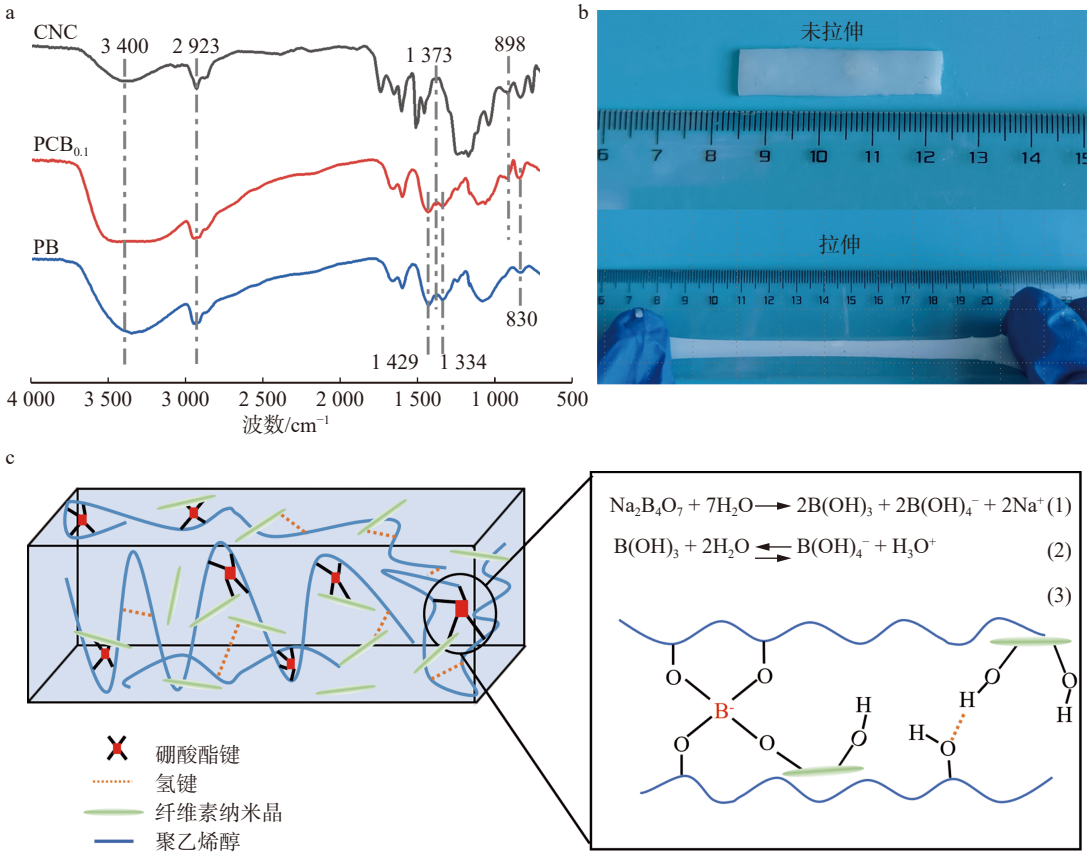
2　结果与分析

2.1　化学结构和形成

CNC 在 3 400 cm^{-1}（O—H 伸缩振动）、2 923 cm^{-1}（C—H 的伸缩振动）、1 373 cm^{-1}（C—O—H 的弯曲振动）以及 898 cm^{-1}（不对称平面外环伸缩振动）处显示出典型的 CNC 特征峰（图 1a）。四硼酸钠的引入导致水凝胶 PB 中出现了四硼酸钠和硼酸盐的典型特征峰，即 1 429 和 1 334 cm^{-1}（B—O—C 的不对称拉伸弛豫），830 cm^{-1}（残留 $B(OH)_4^-$ 的 B—O 伸缩振动）[19]。水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的红外光谱具有与 PB 相似的特征峰，而 CNC 由于含量较低，因此 $PCB_{0.1}$ 中 CNC 的特征峰并不明显。此外，通过测量水凝胶拉伸前后的长度，发现 $PCB_{0.1}$ 水凝胶表现出优异的柔韧性，可以拉伸为其初始长度的 3.4 倍（图 1b）。PVA 和 CNC 的羟基与四硼酸钠反应生成动态硼酸酯键，赋予水凝胶自修复特性；同时，CNC 与 PVA 之间通过氢键交联，进一步增强了水凝胶的力学性能（图 1c）。动态硼酸酯键构建了水凝胶的化学交联网络。此外，通过冻融过程，PVA 发生自交联形成物理交联网络。这种化学和物理交联的双网络（double network，DN）结构显著提升了水凝胶的力学性能。值得注意的是，CNC 不仅能提高水凝胶的力学性能，还因其独特的光学性能，扩展了水凝胶在刺激响应和防伪领域的潜在前景。

2.2　流变特性和力学性能

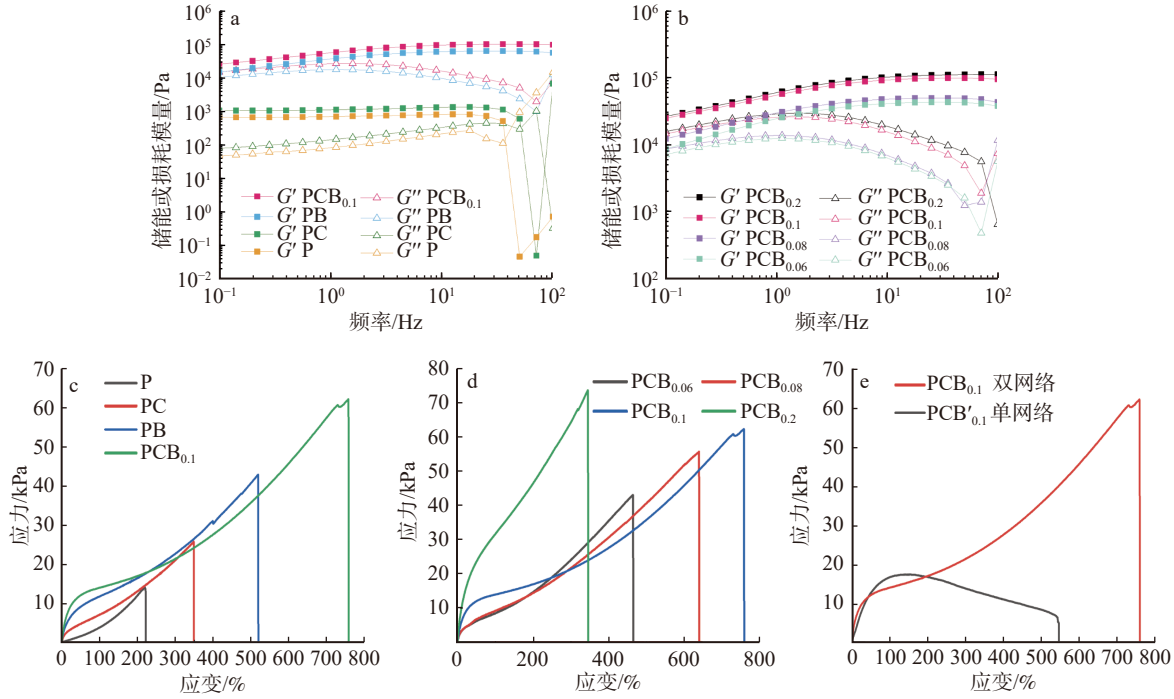
通常，当储能模量（G'）高于损耗模量（G''）时，材料表现出弹性行为；反之，则表现为黏性特征[20]。在 1 ~ 100 Hz 范围内，水凝胶 P、PB、PC 与不同四硼酸钠添加量的水凝胶（$PCB_{0.06}$、$PCB_{0.08}$、$PCB_{0.1}$、$PCB_{0.2}$）的储能模量始终均高于损耗模量（图 2a，b），这表明该研究所制备的水凝胶均为弹性材料。在 $PCB_{0.06}$ 到 $PCB_{0.2}$ 中，当四硼酸钠添加量为 0.06 g 时，在较低频条件下，$PCB_{0.06}$ 的储能模量与损耗模量几乎相等（图 2b），这表明其形成了弱凝胶结构。当四硼酸



a. CNC 膜、水凝胶 PB 和 $PCB_{0.1}$ 的 FTIR 光谱图；b. 水凝胶 $PCB_{0.1}$ 拉伸图；c. 水凝胶形成示意图

图 1　水凝胶的化学结构和形成

Fig. 1　Chemical structure and formation of hydrogels



a 和 b 为室温下水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')随频率的变化曲线，c、d 和 e 为水凝胶的应力–应变曲线。

图 2 水凝胶的流变特性和力学性能

Fig. 2 Rheological characterization and mechanical properties of hydrogels

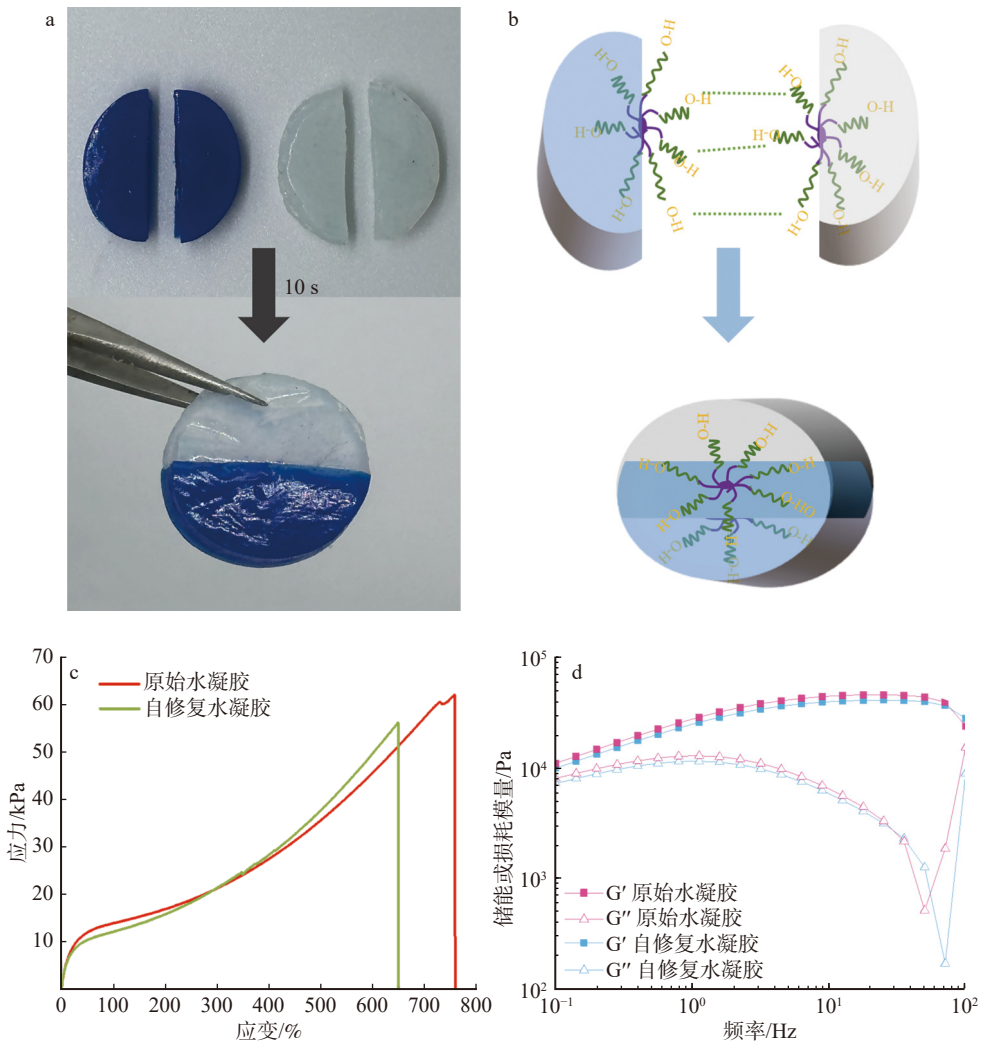
钠添加量增至 0.08 ~ 0.20 g 时，水凝胶的储能模量和损耗模量均显著提升(图 2b)，这表明水凝胶形成了更为致密的三维网络结构，刚性也随之增强[21]。

与未添加 CNC 的水凝胶 P 相比，添加 CNC 后水凝胶 PC 的抗拉强度(26 kPa)是水凝胶 P(14 kPa)的 1.9 倍(图 2c)。这一结果表明，引入 CNC 能够显著提升水凝胶的力学性能，这可能归因于 CNC 与 PVA 之间形成了氢键连接。水凝胶 PB 的抗拉强度超过 43 kPa，这一性能的提升主要归因于 PVA 和四硼酸钠之间形成的动态硼酸酯键。与水凝胶 P、PC、PB 相比，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的抗拉强度达到了 62 kPa，表现出更为优异的力学性能。这一性能的提高可归因于 DN 结构的形成以及 CNC 的引入。随着四硼酸钠添加量的增加，水凝胶的抗拉强度逐渐提高，而断裂拉伸率呈现先上升后下降的趋势(图 2d)。具体地，当四硼酸钠添加量从 0.06 g 增至 0.20 g 时，水凝胶的交联密度持续增加，抗拉强度从 42 kPa 增至 73 kPa，与图 2b 所得结论相吻合。随着四硼酸钠添加量从 0.06 增至 0.10 g，水凝胶的断裂拉伸率从 464% 增至 769%；然而，当四硼酸钠添加量进一步增至 0.20 g 时，水凝胶的断裂拉伸率降至 345%。这是因为增加四硼酸钠的用量会提高水凝胶的交联密度，进而限制分子链的运动，降低其柔韧性，最终导致断裂拉伸率下降。为了进一步验证 DN 结构对水凝胶力学性能的增强作用，对未经冻融处理的 $PCB'_{0.1}$ 水凝胶进行力学性能测试(图 2e)。与水凝胶 $PCB_{0.1}$ 相比，未经冻融处理的水凝胶 $PCB'_{0.1}$ 断裂强度仅为 17 kPa，降低了约 72.6%。这一结果表明，冻融处理后形成的 DN 结构显著提升了水凝胶的力学性能，证实了 DN 结构对水凝胶力学性能的增强作用[22]。

2.3 自修复性能

为了直观评估水凝胶的自修复能力，将水凝胶 $PCB_{0.1}$ 切割成两个水凝胶盘进行自修复测试。将其中一个水凝胶盘通过亚甲基蓝染色制成蓝色水凝胶(图 3a)，以便更好地观察自修复效果。随后，分别将未染色和染色后的 $PCB_{0.1}$ 切割成两半，并各取一半接触放置。在无需任何外部刺激的条件下，通过 10 s 愈合后，水凝胶在室温下实现了自修复。修复后的水凝胶切口几乎完全消失，且能够承受自身重量而不发生破裂。当水凝胶的结构因物理因素发生破坏时，其破坏部位的硼酸酯键和氢键随之发生断裂。然而，一旦移除外部干扰因素，连接键将会重新形成，使得水凝胶的三维结构产生自我修复，从而恢复其力学强性能上述结果表明，水凝胶三维结构中形成的氢键和硼酸酯键的动态可逆性，赋予了 $PCB_{0.1}$ 水凝胶良好的自修复能力(图 3b)。

采用拉伸实验和流变测试进一步探讨水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的自修复能力。经过 24 h 的自修复过程，水凝胶的自修复效率达到了 90.56%(图 3c)。这一结果充分证明了动态硼酸酯键赋予了水凝胶优异的自修复性能。水凝胶修复后的储能模量和损耗模量与初始状态基本一致，这表明水凝胶内部的三维网络



a. $PCB_{0.1}$ 水凝胶自愈行为；b. $PCB_{0.1}$ 水凝胶自修复机制示意图；c. 原始和自愈 $PCB_{0.1}$ 水凝胶的应力–应变曲线；d. 储能模量（G'）和损耗模量（G''）随频率的变化曲线

图 3　水凝胶的自修复性能

Fig. 3　Self-healing properties of hydrogels

结构已基本恢复（图 3d）。相比采用双重物理交联双网络方法制备的卡拉胶/聚丙烯酰胺自修复水凝胶[23]，本研究通过硼酸酯键交联和冻融相结合的方法，制备的自修复水凝胶 $PCB_{0.1}$ 显示出更高的自修复率。

2.4　溶胀动力学

在吸水溶胀的 30 min 内，水凝胶 $PCB_{0.06}$、$PCB_{0.08}$、$PCB_{0.1}$ 和 $PCB_{0.2}$ 的溶胀速率迅速增加；30 min 后溶胀速率下降，直至达到溶胀平衡（图 4a）。这是由于在水凝胶刚浸入去离子水中时，水凝胶的内外渗透压差促使水分子快速进入水凝胶内，导致初期溶胀速率较高；随着水凝胶吸水时间延长，渗透压差减小，溶胀速率逐渐降低。随着四硼酸钠添加量的增加，水凝胶的平衡溶胀率逐渐增大（图 4b），这可能与四硼酸钠本身的亲水性有关。此外，水凝胶 $PCB_{0.06}$ 在 60 min 后达到溶胀平衡，平衡溶胀率为 227%；而水凝胶 $PCB_{0.2}$ 在 100 min 后达到溶胀平衡，平衡溶胀率为 575%。可见，水凝胶 $PCB_{0.2}$ 的平衡溶胀时间和平衡溶胀率均大于水凝胶 $PCB_{0.06}$。

2.5　热响应和 pH 响应

除了自修复特性外，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 还表现出由温度和 pH 变化引发的可逆溶胶–凝胶转变行为。室温条件下，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 为凝胶状态，在 90 ℃ 下转变为溶胶状态，冷却至室温后又完全恢复为凝胶状态（图 5a）。这可能与高温下水凝胶内部氢键网络结构被破坏有关。当向处于凝胶状态的 $PCB_{0.1}$ 水凝胶中加入 1 mL 0.1 mol/L HCl 时，凝胶迅速转变为溶胶；再加入 2 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液后，迅速由溶胶状态恢复到凝胶状态（图 5b）。这种 pH 敏感的溶胶–凝胶转化行为可能是由于水凝胶 $PCB_{0.1}$ 中 PVA 或 CNC 的羟基与硼酸根离子发生可逆的二醇络合作用，其动态平衡可通过改变溶液的 pH 值来改变（图 5c）。碱性条件能够有效稳定四面体硼酸盐，从而促进水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的形成，而酸性条件则会导

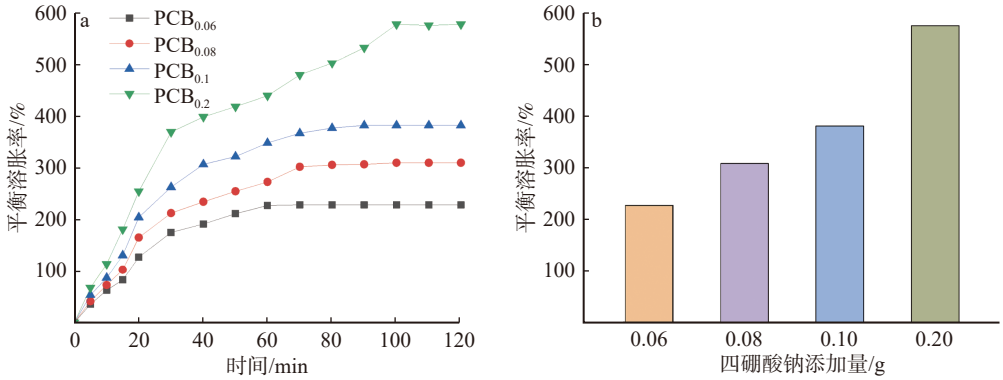


图 4 不同四硼酸钠添加量水凝胶的平衡溶胀率(a)和不同时间的溶胀率(b)

Fig. 4 Equilibrium swelling ratios (a) and swelling rates (b) at different times at room temperature for hydrogels with different sodium tetraborate contents

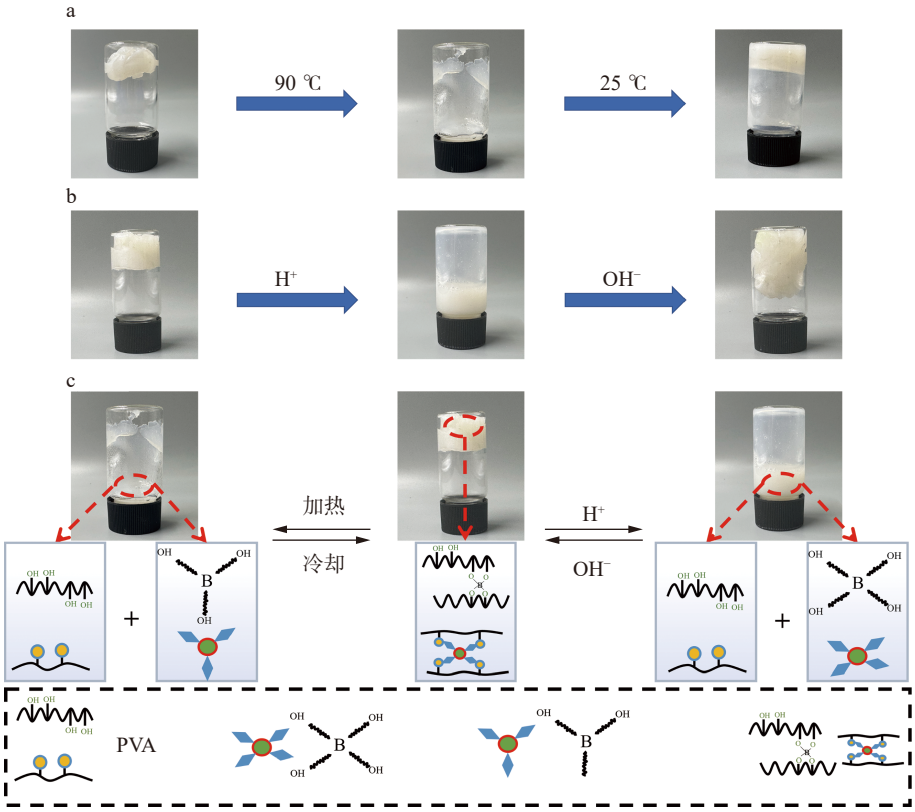


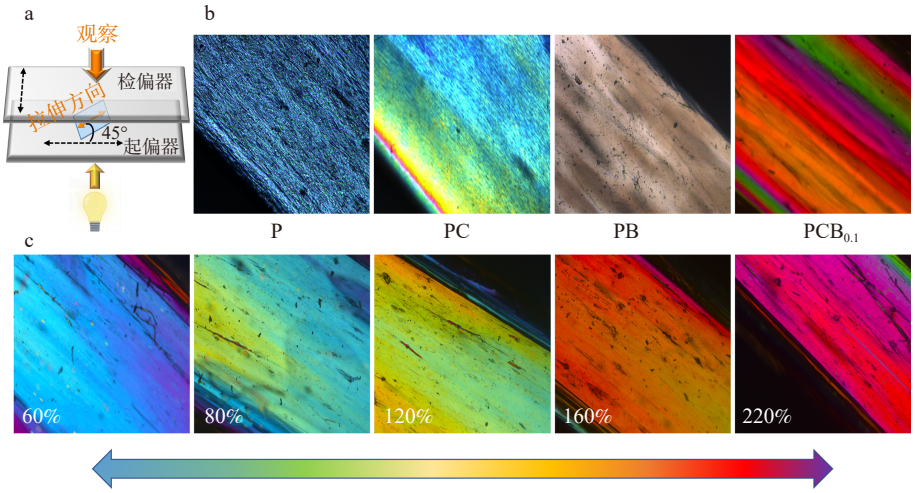
图 5 $PCB_{0.1}$ 水凝胶的热响应性能(a)、pH 响应性能(b)和可能的溶胶–凝胶可逆响应机制图(c)

Fig. 5 Thermal-response performance of $PCB_{0.1}$ (a), pH-response performance of $PCB_{0.1}$ (b), diagram of the possible sol-gel reversible response mechanism (c)

致二醇–硼酸盐络合物的解离[24]。由此可知，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 具有动态可逆性，能够随外部刺激的变化产生可逆溶胶–凝胶转变。此外，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的多刺激响应特性(温度、pH)使其在生物传感和环境监测领域具有潜在应用价值，其温度/pH 依赖的溶胶–凝胶转变行为可用于开发智能开关传感器。

2.6 光学性能

利用偏光显微镜研究了水凝胶的光学性质。使用偏光显微镜时，偏光片与分析仪相互垂直，即在正交状态下进行检测，视场显示为暗场(图 6a)。通常，各向异性材料将线偏振光分成普通光线和特殊光线，这些光线在穿过材料时具有不同的速度或路径[25]。当这两束光从各向异性材料中射出时，低双折射材料就会产生一阶干涉色(灰白色、暗灰色)；随着双折射的增加，出现高阶干涉色(蓝、绿、黄橙、紫红)[26]。水凝胶 P 和 PB 在对角位置时呈现白色和灰白色亮光(图 6b)。这是因为水凝胶 P 和 PB 被拉伸时，水凝胶中的 PVA 链发生取向从而形成低双折射材料，因此只能观察到一阶干涉色。当向上述水凝胶中添加 CNC 后，所制备的水凝胶 PC 和 $PCB_{0.1}$ 中的 CNC 沿拉伸方向对齐，增加了水凝胶的双折射作用[26]。CNC 的添加使水凝胶中存在低双折射和高双



a.原位偏振光学观测示意; b. 水凝胶 P、PC、PB 和 $PCB_{0.1}$ 拉伸后在偏振轴相对于拉伸方向固定在 45 °时的偏光图; c. 不同拉伸率下 $PCB_{0.1}$ 水凝胶的 POM 图像

图 6　水凝胶的光学性能

Fig. 6　Optical properties of hydrogels

折射材料，从而形成光子晶体结构，干涉色向高阶转变，通过偏光镜看到鲜亮的高阶干涉色。

考虑到在外力作用下水凝胶中有序纳米结构的特殊光学性能，本研究制备的具有向列结构的水凝胶适合于拉伸响应应用。在偏振轴相对于拉伸方向固定为 45°的情况下，观察交叉偏振片之间的水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的干涉色变化(图 6c)。随着水凝胶 $PCB_{0.1}$ 拉伸率的逐渐增加，嵌入水凝胶中的 CNC 结构沿拉伸方向对齐，从而使 CNC 取向度增加。POM 图像显示出了生动的干涉色变化，依次出现蓝、绿、黄、红、紫，该颜色变化与 Michel-Lévy 干涉图的顺序一致。水凝胶的干涉色除与 CNC 的取向有关外，还与水凝胶厚度有较大关系[27]。当水凝胶被拉伸时，厚度减小，使得其向列间距减小，光子晶体结构发生改变，从而表现出颜色变化[28]。因此，通过监测水凝胶 $PCB_{0.1}$ 干涉色的变化，能够实时反映材料的动态形变过程。这一特性使水凝胶在柔性传感器领域展现出一定的应用潜力。

2.7　防伪潜力

利用水凝胶能够在不同的离子溶液条件下形成不同的聚集结构来探索水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的防伪潜力。将水凝胶 $PCB_{0.1}$ 夹紧并以恒定伸长率($\lambda = 200\%$)拉伸，将其依次在 2 mol/L Na_2SO_4 溶液、3 mol/L $CaCl_2$ 溶液和去离子水中分别浸泡 30 min，分别记为 $PCB_{0.1}$-SO_4^{2-}、$PCB_{0.1}$-Ca^{2+} 和 $PCB_{0.1}$-H_2O(图 7a)。在偏振轴相对于拉伸方向固定为 45 °的情况下，观察交叉偏振片之间水凝胶 $PCB_{0.1}$-SO_4^{2-}、$PCB_{0.1}$-Ca^{2+} 和 $PCB_{0.1}$-H_2O 的颜色变化(图 7c)。结果表明: 对于 $PCB_{0.1}$-SO_4^{2-} 水凝胶，无法观察到干涉色，这是由光无法通过的紧密堆积的 PVA 分子引起的; $PCB_{0.1}$-Ca^{2+} 水凝胶表现出明亮的干涉色; $PCB_{0.1}$-H_2O 水凝胶也表现出高阶干涉色，并且当水凝胶长时间储存在水中时，这种干涉色可以保持不变。上述现象与 PVA 水凝胶的霍夫迈斯特效应有关[15]。SO_4^{2-} 的盐析作用使水分子从水凝胶中排出，PVA 分子间形成额外氢键，$PCB_{0.1}$-SO_4^{2-} 透光率下降，从而观察不到干涉色; 当将 $PCB_{0.1}$-SO_4^{2-} 加入到 $CaCl_2$ 溶液后，Ca^{2+} 的盐化作用使氢键解离，$PCB_{0.1}$-Ca^{2+} 的透光率增加，可观察到干涉色; 再将 $PCB_{0.1}$-Ca^{2+} 加入到去离子水中，氢键有所增加[29]，但不影响 $PCB_{0.1}$-H_2O 的透过率，故能观察到干涉色(图 7b)。这种在溶剂交换过程中产生不同的光学性能使 $PCB_{0.1}$ 水凝胶在防伪领域展现出一定的应用潜力。

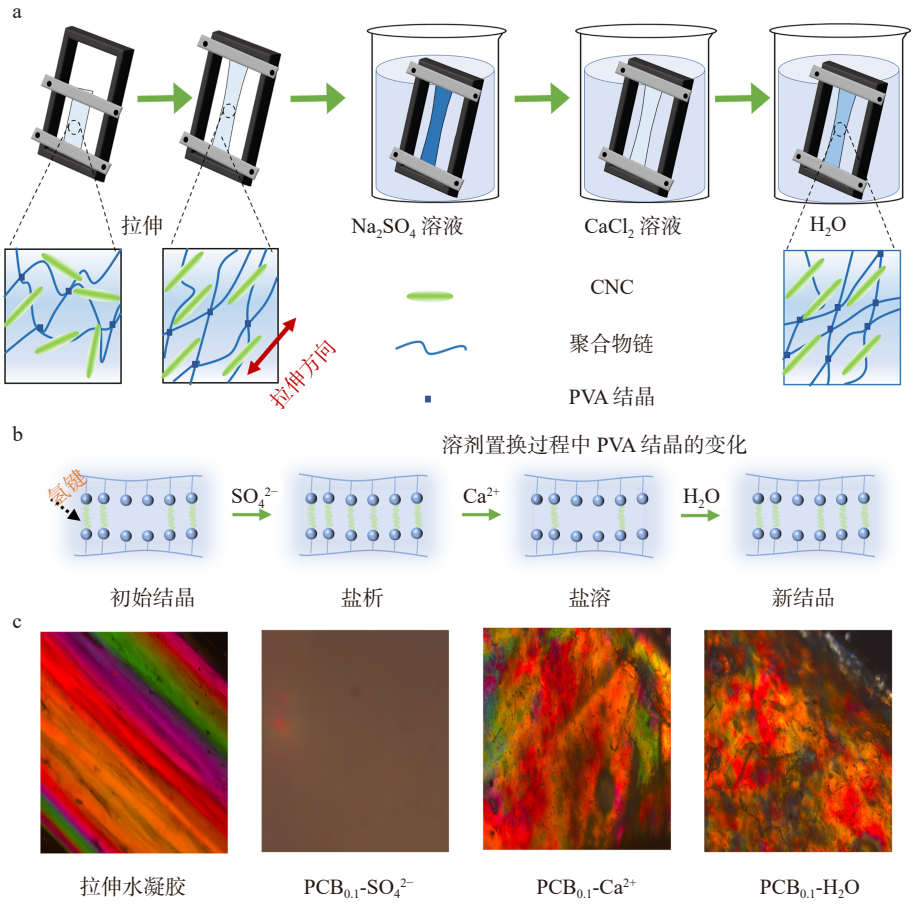
3　结　　论

针对传统聚乙烯醇(PVA)水凝胶功能相对单一且不具备自修复能力的问题，本研究通过在 PVA 中引入纤维素纳米晶(CNC)和硼酸酯键制备了一系列具有多刺激响应行为和自修复能力的 PVA/CNC/四硼酸钠水凝胶(PCB)。

(1)CNC 和四硼酸钠的引入显著提升了水凝胶的力学性能。与 PVA 水凝胶相比，水凝胶 $PCB_{0.1}$ 的抗拉强度为 62 kPa，提高了 343%; 断裂伸长率为 769%，提高了 250%。

(2)该水凝胶具有良好的自修复性能，$PCB_{0.1}$ 水凝胶的自修复效率达 90% 以上。

(3)在不同环境中该水凝胶表现出良好的刺激响应性。温度和 pH 的改变可触发水凝胶发生可逆的溶胶–凝胶转变。在不同拉伸作用(60% ~ 220%)和不同离子环境中，水凝胶表现出显著的光学响应性。



a. $PCB_{0.1}$ 水凝胶在不同的离子溶液浸渍过程示意图；b. PVA 聚合物链之间的氢键转换以及霍夫迈斯特效应和疏水作用引起的结晶域变化；c. 在偏光下拍摄的水凝胶照片

图 7 水凝胶的防伪潜力

Fig. 7 Anti-counterfeiting potential of hydrogels

本研究通过双网络交联策略，成功实现了传统 PVA 水凝胶在力学性能、自修复效率和多刺激响应方面的协同提升。水凝胶的多刺激响应行为(温度、pH、拉伸以及离子)为多功能传感器和防伪材料的设计提供了新的思路与选择。

参 考 文 献

[1] Yi J Q, Nguyen K C T, Wang W D, et al. Polyacrylamide/alginate double-network tough hydrogels for intraoral ultrasound imaging[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 598−607.

[2] Li N, Liu C J, Chen W. Facile access to guar gum based supramolecular hydrogels with rapid self-healing ability and multistimuli responsive gel-sol transitions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 67(2): 746−752.

[3] Liang X X, Zhong H J, Ding H Y, et al. Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications[J]. Polymers, 2024, 16(19): 2755.

[4] Guo M L, Wu Y P, Xue S S, et al. A highly stretchable, ultra-tough, remarkably tolerant, and robust self-healing glycerol-hydrogel for a dual-responsive soft actuator[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(45): 25969−25977.

[5] 王耀民, 田华峰, 欧阳玉阁, 等. 聚乙烯醇超分子材料研究进展 [J]. 中国塑料, 2025, 39(1): 118.
Wang Y M, Tian H F, Ouyang Y G, et al. Research progress of polyvinyl alcohol supramolecular materials[J]. China Plastics, 2025, 39(1): 118.

[6] Li Y S, Yang L, Zeng Y, et al. Self-healing hydrogel with a double dynamic network comprising imine and borate ester linkages[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(15): 5576−5583.

[7] Wang C, Shen Z F, Hu P F, et al. Facile fabrication and characterization of high-performance borax-PVA hydrogel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022, 101: 103−113.

[8] Yang X, Guo M L, Wu Y P, et al. A facile approach for polymer hydrogels with enhanced strength, self- healing and multi-responsive shape memory properties[J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 125340.

[9] Xue S S, Wu Y P, Guo M L, et al. Self-healable poly (acrylic acid-co-maleic acid)/glycerol/boron nitride nanosheet composite hydrogels at low temperature with enhanced mechanical properties and water retention[J]. Soft Matter, 2019, 15(18): 3680−3688.

[10] Kasi P B, Azar M G, Dodda J M, et al. Chitosan and cellulose-based composite hydrogels with embedded titanium dioxide nanoparticles as candidates for biomedical applications[J].

International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 243: 125334.

[11] Afshar M, Dini G, Vaezifar S, et al. Preparation and characterization of sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogel containing drug-loaded chitosan nanoparticles as a drug delivery system[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2020, 56: 101530.

[12] Wang Q, Gao J, Liu S S, et al. Lignin nanoparticle reinforced multifunctional polyvinyl alcohol/polyurethane composite hydrogel with excellent mechanical, UV-blocking, rheological and thermal properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 232: 123338.

[13] Han J Q, Lei T Z, Wu Q L. Facile preparation of mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-dispersed cellulose nanoparticles: physical, viscoelastic and mechanical properties[J]. Cellulose, 2013, 20: 2947−2958.

[14] Golabdar A, Adelnia H, Moshtzan N, et al. Anti‐bacterial poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels reinforced with in situ synthesized silver nanoparticles[J]. Polymer Composites, 2019, 40(4): 1322−1328.

[15] Sun W, Wang J, He M. Anisotropic cellulose nanocrystal composite hydrogel for multiple responses and information encryption[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 303: 120446.

[16] Tanpichai S, Oksman K. Cross-linked nanocomposite hydrogels based on cellulose nanocrystals and PVA: mechanical properties and creep recovery[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 88: 226−233.

[17] Dai C F, Khoruzhenko O, Zhang C Q, et al. Magneto-orientation of magnetic double stacks for patterned anisotropic hydrogels with multiple responses and modulable motions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(35): e202207272.

[18] Hiratani T, Kose O, Hamad W Y, et al. Stable and sensitive stimuli-responsive anisotropic hydrogels for sensing ionic strength and pressure[J]. Materials Horizons, 2018, 5(6): 1076−1081.

[19] Takeno H, Inoguchi H, Hsieh W C. Mechanical and structural properties of cellulose nanofiber/poly (vinyl alcohol) hydrogels cross-linked by a freezing/thawing method and borax[J]. Cellulose, 2020, 27: 4373−4387.

[20] Roberts J J, Earnshaw A, Ferguson V L, et al. Comparative study of the viscoelastic mechanical behavior of agarose and poly (ethylene glycol) hydrogels[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2011, 99(1): 158−169.

[21] Kong H J, Wong E, Mooney D J. Independent control of rigidity and toughness of polymeric hydrogels[J]. Macromolecules, 2003, 36(12): 4582−4588.

[22] Chen Q, Chen H, Zhu L, et al. Fundamentals of double network hydrogels[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(18): 3654−3676.

[23] Deng Y, Huang M, Sun D, et al. Dual physically cross-linked κ-carrageenan-based double network hydrogels with superior self-healing performance for biomedical application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(43): 37544−37554.

[24] Ding L, Chen L Y, Hu L C, et al. Self-healing and acidochromic polyvinyl alcohol hydrogel reinforced by regenerated cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117331.

[25] Wang J, Jiang C Z, Li W Q, et al. Anisotropic low-dimensional materials for polarization-sensitive photodetectors: from materials to devices[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(6): 2102436.

[26] Haywood A D, Davis V A. Effects of liquid crystalline and shear alignment on the optical properties of cellulose nanocrystal films[J]. Cellulose, 2017, 24: 705−716.

[27] Kose O, Tran A, Lewis L, et al. Unwinding a spiral of cellulose nanocrystals for stimuli-responsive stretchable optics[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 510.

[28] Bordel D, Putaux J L, Heux L. Orientation of native cellulose in an electric field[J]. Langmuir, 2006, 22(11): 4899−4901.

[29] Chen J W, Shi D J, Yang Z K, et al. A solvent-exchange strategy to develop stiff and tough hydrogel electrolytes for flexible and stable supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2022, 532: 231326.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　许　凤）