

温敏性聚（N-异丙基丙烯酰胺）基水凝胶的研究进展

姜玉^{*}, 魏风军, 吴艳叶

(河南科技大学 艺术与设计学院, 河南 洛阳 471023)

摘要: **目的** 基于对聚（N-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAM）基水凝胶结构的综述，挖掘水凝胶性能提高的方法，探索其更广阔的应用领域。**方法** 查阅大量相关文献，概述了 PNIPAM 基水凝胶的性能，讨论了 PNIPAM 复合水凝胶的结构形式及制备案例，总结了 PNIPAM 基水凝胶在导电传感器、药物释放和吸附材料方面的应用情况。**结论** PNIPAM 基水凝胶是具有独特刺激响应性的多功能材料，是目前被探究最多的温敏材料，它的相变温度、热响应速率、分子结构、力学性能等都可借助结构设计来进行调控，这为未来的多功能水凝胶体系的开发提供了参考。还提出了目前 PNIPAM 基水凝胶存在的问题和解决方案，以期设计出具有更优异性能的 PNIPAM 基水凝胶。

关键词: PNIPAM; 温敏性; 水凝胶; 互穿网络; 分子结构

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)07-0024-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.07.004

Progress on Research of Thermal-responsive Poly(N-isopropyl acrylamide)-based Hydrogels

JIANG Yu^{*}, WEI Fengjun, WU Yanye

(College of Art and Design, Henan University of Science and Technology, Henan Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the method of enhancing the hydrogel properties based on the review of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) based hydrogel structures and investigate its wider application. By referring to a large number of related literature, the properties of PNIPAM-based hydrogels were summarized. Then, the structure characteristics and preparation of the PNIPAM-based hydrogels were classified and discussed. The application of PNIPAM-based hydrogels in conductive sensors, drug release and adsorption materials were also generalized. PNIPAM-based hydrogel is a multifunctional materials with unique stimulus response, and it is the most explored thermal-responsive material at present. Its phase transition temperature, thermal response rate, molecular structure and mechanical properties can be adjusted by structural design, which provides a reference for the development of multifunctional hydrogel system in the future. The existing problems and solutions of PNIPAM-based hydrogels are put forward in order to design PNIPAM-based hydrogels with better properties.

KEY WORDS: PNIPAM; thermal-responsive; hydrogel; IPN; molecular structure

水凝胶是一种具有三维多孔网状结构的柔软材料,能吸收大量的水或其他液体,并具有一定的保持能力^[1]。由于分子结构是交联的网络结构,水凝胶具有固态的弹性,有一定的柔软性和变形能力^[2]。同时,

高含水量使水凝胶呈现出液态黏性,其对多种化学和生物分子有一定的渗透性^[3]。水凝胶兼有固态和液态性质,具有溶胀-去溶胀行为,能感知温度、pH、光、湿度、溶剂、某些特定的分子或离子等环境刺激,并

收稿日期: 2024-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(51675162); 河南科技大学博士启动基金(1348003)

*通信作者

做出特定的响应^[4-6]。目前最受关注的是温敏类型的水凝胶,它能基于温度波动做出一定的响应而发生体积溶胀或收缩的可逆可调节的相转变。在众多温敏性聚合物中,PNIPAM 因临界溶解温度(LCST)接近人体温度,且易于调控,受到了国内外学者的青睐^[7-8]。

本文旨在基于近年来国内外相关的文献总结概述 PNIPAM 基水凝胶的特性、结构形式及制备案例,为水凝胶的性能优化提供参考;同时阐述了 PNIPAM 基水凝胶在导电传感器、药物释放、吸附材料方面的应用及目前有待解决的问题,分析了 PNIPAM 基水凝胶在未来的发展趋势以及潜在的应用方向。

1 PNIPAM 基水凝胶的概述

Schild 等^[9]于 1956 年首次合成了 PNIPAM;随后,Scarpa 等^[10]于 1967 年发现 PNIPAM 在温度变化时出现相变现象。1986 年,Pelton 等^[11]首次发现所合成的 PNIPAM 微凝胶具有热响应性,同时发现不论是以 NIPAM 单体形成的均聚型水凝胶还是与其他单体形成的共聚型水凝胶均有温敏性。基于此,PNIPAM 成为制备温敏材料常用的聚合物^[12-14]。

PNIPAM 分子中有亲水性的酰胺极性基团(—CO—NH—)兼疏水性的非极性异丙基(—CH(CH₃)₂)。PNIPAM 的相变温度(VPTT)为 32℃,在此温度下,PNIPAM 水溶液出现相变行为。当温度<32℃时,—CO—H—与水的氢键作用较强,—CH(CH₃)₂与水的疏水作用较弱,PNIPAM 分子链可溶解在水中,宏观表现为体积膨胀;当温度>32℃时,PNIPAM 中的—CO—NH—与水的氢键作用变弱,—CH(CH₃)₂与水的疏水作用占主导,促使水分子从水凝胶结构中释放出来,PNIPAM 分子链发生聚集,从而出现体积相转变(VPT),此时溶液中的聚合物分子链从可溶的无规卷曲状态逐步转变为不溶的坍塌状或球状^[15-16],如图 1a 所示。

PNIPAM 的相变温度可通过化学或物理改性来调节。一般来说,引入亲水性成分可提高其 VPTT。这是由于亲水性成分的加入提高了整个水凝胶网络中亲水基团所占的比例,使水凝胶的吸水量提高,体系中的氢键数目增多,需更大的能量才能破坏,因此水凝胶的 VPTT 提高^[17-18];反之,引入疏水性成分可降低其相变温度。冯巧等^[19]以 NIPAM 为主单体,加入第二单体顺丁烯二酸(MA),采用前端聚合法制备了温度和 pH 值双重敏感的复合水凝胶,该水凝胶的 VPTT 随着亲水单体 MA 含量的增加而提高。Jiang 课题组^[20]采用亲水性的单体丙烯酰胺(AM)和 NIPAM 通过原位聚合制备的互穿网络水凝胶,随着 AM 含量的增多,水凝胶的 VPTT 升高。PNIPAM 基水凝胶(PNIPAM-Hs)在 LCST 左右表现出明显的体积相转变行为(膨胀/收缩),其相转变是可逆的,但 PNIPAM 基复合水凝胶的体积收缩更多,如图 1b 所示。

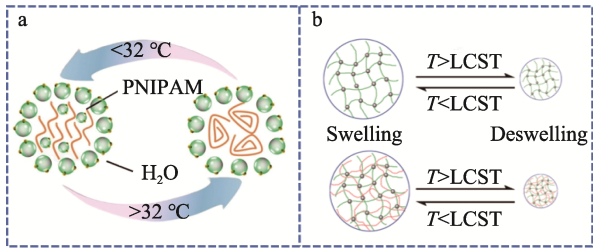


图 1 PNIPAM 基水凝胶的相变行为^[16] (a), PNIPAM 基水凝胶溶胀/去溶胀转变示意图^[20] (b)
Fig.1 Phase transition behavior of PNIPAM hydrogel^[16] (a) and schematic diagram of the swelling/deswelling transition of PNIPAM hydrogel^[20] (b)

传统 PNIPAM 作为一种组成单一、网络结构不均匀的合成聚合物,生物相容性和降解性能较差、力学性能较弱等固有的缺点极大地限制了其应用,将 PNIPAM 与其他功能性的组分复合以制备出不同结构的复合水凝胶是弥补这些不足的有效策略。

2 PNIPAM 基水凝胶的结构及制备

2.1 互穿聚合物网络水凝胶

溶胀状态下聚合物链的密度较低是传统 PNIPAM 水凝胶力学强度较低的原因之一^[21]。通过将另一种聚合物或单体引入水凝胶基质中形成多组分的互穿聚合物网络(IPN),可增大聚合物链堆叠程度,从而克服这个缺点^[22]。在 IPN 中,聚合物之间通过物理作用而非化学作用连接,根据聚合物交联形式的不同,分为全 IPN 和半 IPN。当水凝胶中的 2 种聚合物都形成交联网络时,所制备的聚合物网络为全 IPN;只有一种聚合物形成交联网络时,则为半 IPN^[23]。2 种不同形式的 IPN 水凝胶,由于交联程度的不同,其性能也有所差异,但具体的性能不仅取决于其结构,还与所用的聚合原料及聚合工艺有一定的关系。在 IPN 水凝胶中,互穿的多组分网络结构能改善水凝胶的力学性能、溶胀/收缩反应以及药物负载/释放特性^[24]。目前已研制出多种 PNIPAM 基 IPN 水凝胶,如表 1 所示。

表 1 PNIPAM 基水凝胶常用的互穿网络聚合物及其应用
Tab.1 Common IPN polymers and applications of PNIPAM-based hydrogels

聚合物	结构形式	应用	参考文献
聚丙烯酸(PAA)	半 IPN	组织工程	[25]
聚乙烯醇(PVA)	半 IPN	传感器	[15]
聚丙烯酰胺(PAM)	全 IPN	药物释放	[20]
壳聚糖(CS)	半 IPN	组织工程	[26]
聚乙炔吡咯烷酮(PVP)	全 IPN	药物释放	[27]
聚氨酯(PU)	半 IPN	伤口愈合	[28]
海藻酸盐(Alg)	半 IPN	吸附剂	[29]
丝胶蛋白(SS)	半 IPN	细胞增殖	[30]

Djonlagic 等^[31]用离子型聚丙烯酰胺 (PAM) 与 PNIPAM 制备了系列半 IPN 水凝胶, 并进行了力学性能测试, 发现含离子型 PAM 的 IPN 水凝胶的拉伸强度提高到原来的 2 倍。Wu 等^[26]用 PNIPAM 与硫醇接枝的壳聚糖形成的 IPN 水凝胶不仅有较快的相变速率和优异的生物降解性, 且压缩强度提高了 9 倍以上。以 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS) 为交联剂, Zhang 等^[32]采用两步法制备了既有化学交联又有离子交联的 PNIPAM/Alg-Ca 复合水凝胶, 具有优异的力学性能, 当添加 0.036 g 交联剂 BIS 时, PNIPAM/Alg-Ca 水凝胶的抗压强度可达 308.9 kPa, 这主要是因为 PNIPAM/Alg-Ca 水凝胶内部分子交联程度增大。林裕卫等^[33]采用一步法制得了内部呈均匀而致密蜂窝状的 PNIPAM/Alg-Ca 温敏性 IPN 水凝胶, 具有这种结构特性的水凝胶作为药物载体时能有效减小药物的负载与释放速率, 作为医用敷料使用时, 可利用其产生的体积收缩促进创伤面周围皮肤组织的收缩, 增加伤口愈合的可能性。

2.2 双网络水凝胶

传统的单网络水凝胶由于交联点之间聚合物密度分布和聚合物链长的网络不均匀性, 水凝胶在加载时易发生应力集中, 从而引发裂纹, 导致力学性能变差。双网络 (Double Network DN) 水凝胶是一类特殊的 IPN 水凝胶。这种类型的水凝胶是由交联程度不同的 2 个独立但能互相增强的聚合物网络组成。第一网络是刚性和脆性的, 可作为一个牺牲性的结合网络, 有效耗散能量; 第二网络是柔软而有延展性的, 抑制了第一网络缺陷中的应力集中, 可确保水凝胶在

变形过程中的完整性, 所以屈服应力比单独的第一网络的断裂应力高很多, 宏观表现为力学强度增强^[34]。通常交联密度高的聚合物如聚电解质 AMPS (2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸) 为第一网络, 第二网络使用未交联或交联程度低的聚合物, 如中性聚合物, 这种具有优异性能的 DN 水凝胶备受关关注^[35]。Gong 等^[36]使用 AMPS 为第一网络聚合物, PAM 为第二网络, 首次提出了 DN 水凝胶的概念。目前关于 PNIPAM 水凝胶 DN 结构的报道并不多。通过改变交联剂的浓度, Fei 等^[37]获得了 PNIPAM 基水凝胶的不对称 DN 结构, 在不改变溶胀平衡和动力学的前提下, 其力学强度提高约 2 倍。这种改善水平并没有 DN 水凝胶的改善水平高, 主要是因为 DN 中, 第一网络必须膨胀到第二网络才能显著增加水凝胶的力学强度^[38]。为增大第一网络的溶胀程度, Fei 等^[39]在上述反应体系中, 在第一网络聚合时加入共聚单体 AMPS, 所得到的水凝胶在 VPTT 不变的情况下, 力学强度提高约 4 倍。水凝胶的孔径随着 AMPS 加入而增大, 从而增强了热敏性。Krakovskya 等^[40]以 PNIPAM 作为交联度较大的第一网络聚合物, PAM 作为交联度较小的第二网络, 合成了具有 DN 结构的水凝胶, 亲水性成分 PAM 的加入虽使 DN 水凝胶的去溶胀程度略微降低, 但温度升高导致的水凝胶体积收缩却使其剪切强度增大。Jung 等^[41]采用两步法合成了具有 DN 结构的 PNIPAM 水凝胶, 首先由硫烯合成第一个可脱黏的水凝胶网络 (橙色), 接着采用自由基聚合方式合成温度响应聚合物网络 (蓝色), 建立一种相互渗透、协同的结构。这种 DN 水凝胶具有化学正交性, 通过选择性脱交联而呈现的化学转化并没有破坏结构网络, 如图 2 所示。

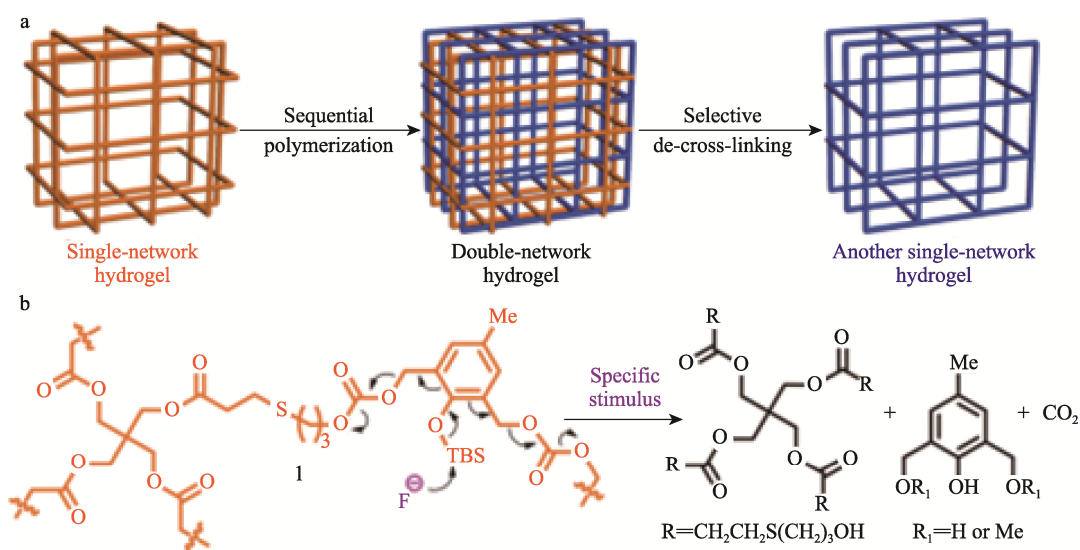


图2 通过顺序聚合形成双网络水凝胶和在特定刺激下选择性脱交联的示意图 (a), 通过氟化物刺激引发的消除反应使网络 1 脱交联的反应, TBS 是指叔丁基二甲基硅烷基^[41] (b)

Fig.2 Schematic diagram of the formation of double-network hydrogel by sequential polymerization and selective de-cross-linking in response to a specific stimulus (a) and de-cross-linking of self-immolative network 1 via elimination reactions triggered by the fluoride stimulus. TBS means tertbutyldimethylsilyl^[41] (b)

2.3 滑环水凝胶

1990 年, Harada 等^[42-43]通过在 α -环糊精 (α -CD) 中引入聚乙二醇 (PEG) 分子链, 首次合成了含滑环 (Sliding Ring SR) 结构的环糊精水凝胶, 为水凝胶的研发提供了新的思路 and 方向。2001 年, Okumura 等^[44]首先用 PEG 分子把 α -CD 穿起来, 然后利用位阻较大的基团对其进行封端, 体系中的 CD 单元能像滑轮一样移动, 最后用交联剂把环糊精单元连起来, 形成类似“8”的 SR 水凝胶。由于这些交联点可沿聚合物链滑动, 因此能有效分散其所受到的应力, 使水凝胶呈现出较高的可拉伸性, 经反复循环力学试验, SR 水凝胶可完全恢复^[45]。自此, 这种含有聚轮烷结构的滑环水凝胶引起了人们的广泛关注, Imran 等^[46-48]以 PEG-CD 为交联剂制备了 PNIPAM 基滑环水凝胶, 与完全自由的 SR 水凝胶相比, 交联区的灵活度受到一定的限制。在他们的第一次尝试中^[46], 用 2-丙烯酰氧乙基异氰酸酯修饰环糊精, 使其与 PNIPAM 相容, 这种使用改性 PEG-CD 作为交联剂得到的 PNIPAM 水凝胶 (图 3) 的力学性能略有改善, 他们认为这是因为环糊精在水凝胶中呈细长形状。在后续研究中, 他们发现在 NIPAM 聚合过程中添加单体丙烯酸钠能

大大改善其性能^[48]。该 PNIPAM 基水凝胶具有 SR 水凝胶的突出特性 (小模量和高拉伸性), 主要是因为离子基团的存在使交联的 CD 在聚合物网络中完全膨胀; 同时, 该水凝胶还有较高的溶胀及去溶胀速率 (20 min 内在水中损失约 50%)。

3 PNIPAM 基水凝胶的应用

近年来, 基于新的制备技术和改性方法的革新, 学者们将各种功能性基团或单体引入 PNIPAM 体系中, 开发了很多性能更加完善的 PNIPAM 基复合水凝胶, 在很多领域都有良好的应用前景, 本文主要介绍 PNIPAM 基水凝胶在导电传感器、药物释放和废水处理中的应用情况。

3.1 导电传感器

传统的 PNIPAM 水凝胶没有导电性, 只对温度变化具有敏感性。导电 PNIPAM 水凝胶是将导电成分掺入 PNIPAM 水凝胶基质中, 不仅赋予水凝胶导电性能, 同时还使其保持一定的力学性能^[49]。常用的导电成分如图 4 所示, 包括碳基类材料、导电聚合物类材料、金属基类材料、离子导电材料。

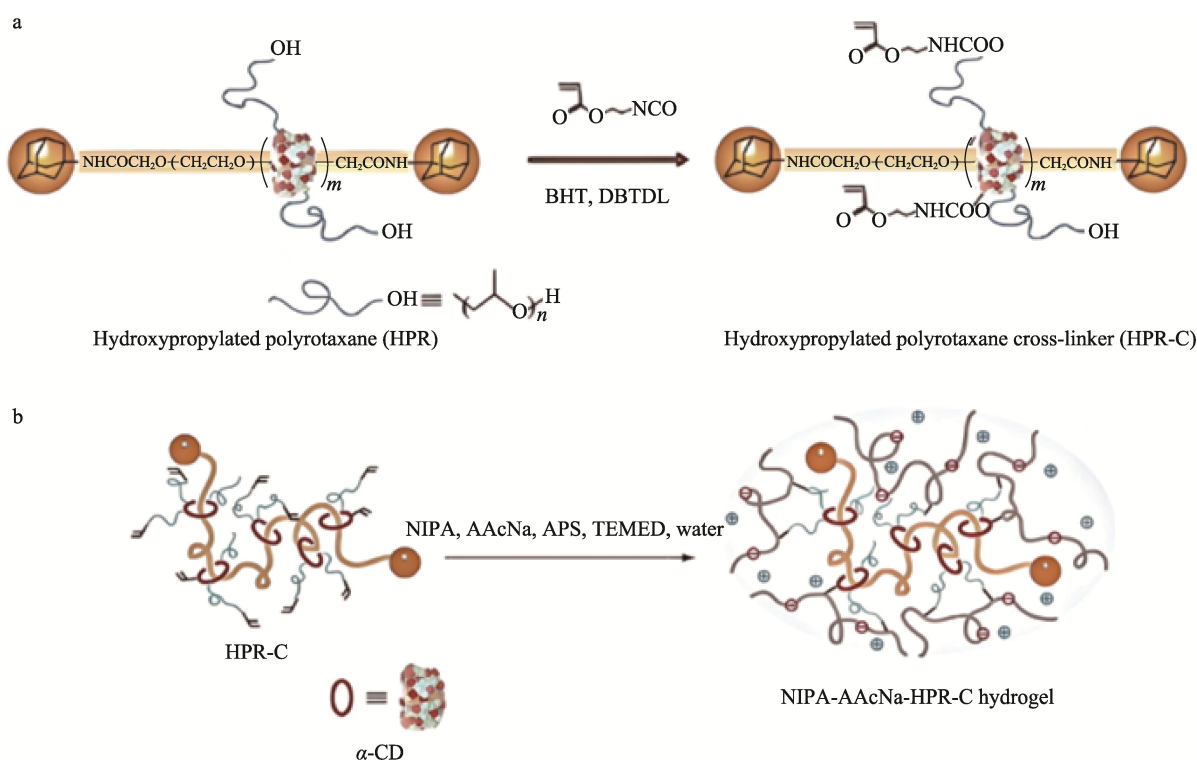


图 3 由羟丙基聚轮烷 (HPR)、2-丙烯酰氧乙基异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡 DBTDL (催化剂) 和丁基羟基甲苯 BHT (阻聚剂) 制备水溶性羟丙基聚轮烷交联剂 (HPR-C) (a), P (NIPAM-AAcNa-HPR-C) 水凝胶的制备 (NIPAM 为主要单体, AAcNa 为共聚单体, HPR-C 为交联剂, APS 为引发剂, TEMED 为促进剂)^[48] (b)

Fig.3 Preparation of water-soluble hydroxypropylated polyrotaxane crosslinker (HPR-C) from hydroxypropylated polyrotaxane (HPR), 2-acryloyloxyethyl isocyanate, dibutyltin dilaurate-DBTDL (catalyst) and butyl hydroxyl toluene-BHT (polymerization inhibitor) (a) and preparation of the P(NIPAM-AAcNa-HPR-C) hydrogel (NIPAM is main monomer, AAcNa is comonomer, HPR-C is crosslinker, APS is initiator and TEMED is accelerator)^[48] (b)

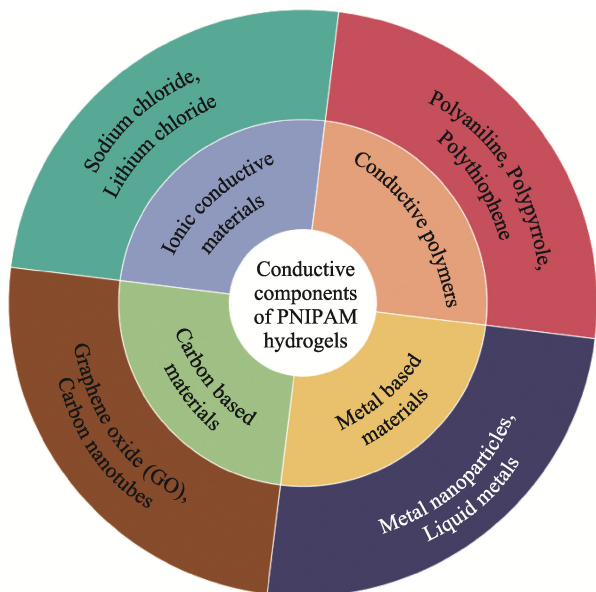


图 4 PNIPAM 基导电水凝胶常用的导电成分
Fig.4 Conductive components of PNIPAM-based
conductive hydrogels

Ma 等^[50]在醋酸凝固浴中用 PNIPAM 与氧化的纳米甲壳素 (TOChN) 构筑了 IPN 水凝胶, 如图 5a 所示, 其保水能力和力学性能会随 TOChN 的加入而增大, 加入质量分数为 0.62% 的 TOChN 使 IPN 水凝胶的储能模量和压缩应力分别增大 32 倍和 13.47 倍, 同时水凝胶的 LCST 维持在 34 °C。通过进一步引入 Fe^{3+} 与 TOChN 上的羧基整合, 构建出具有导电性的水凝胶 TOChN@PNIPAm/ Fe^{3+} (TP/F), 如图 5b 所示。用该水凝胶所设计的传感器显示出良好的热阻响应, 这为水凝胶在传感器方面的应用提供了借鉴。Zhang 等^[51]基于明胶网状支架设计的 PNIPAM 水凝胶 (NAGP-Gel) 具有抗脱水性能。在 60 °C 环境下, NAGP-Gel 的最大失水率和体积保留率分别为 3.58% 和 97.3%, 网状支架极大地限制了相变引起的聚合物链的运动并保持了其力学性能。NAGP-Gel 还可用作温度传感器, 在 LCST 范围内产生稳定的热电信号; 同时, 其可组装成电子设备, 通过摩尔斯电码传输信息和识别手语。这项研究拓宽了 PNIPAM 在智能水凝胶领域的应用, 为探索用于温度监测的新型水凝胶提供了

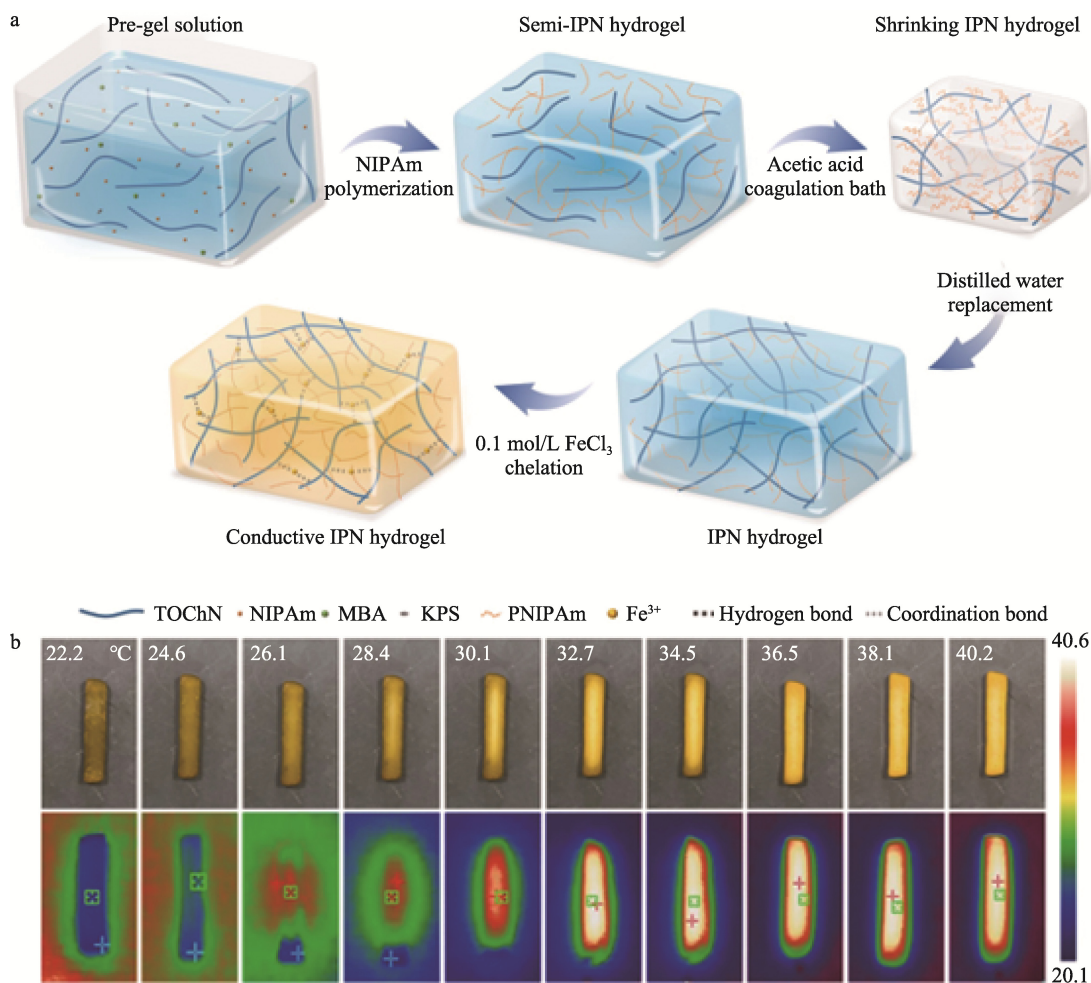


图 5 IPN 水凝胶和 Fe^{3+} 增强导电水凝胶形成过程的示意图 (a), 不同温度 (22~40 °C) 下 Fe^{3+} 增强导电水凝胶的照片^[50] (b)

Fig.5 Schematic diagram of the formation process of the IPN hydrogel and Fe^{3+} -enhanced conductive hydrogel (a) and photos of Fe^{3+} -enhanced conductive hydrogel under different temperatures (range from 22~40 °C)^[50] (b)

有效思路。Chen 及其同事^[52]以多壁碳纳米管为导电成分、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂合成的 PNIPAM 导电水凝胶的拉伸应变较高(约 350%), 电阻为 1.5 MΩ, 远高于其他 PNIPAM 导电水凝胶。但因为碳纳米管具有疏水性, 不溶于水, 与聚合物基质的相容性较差, 所以常通过在分子中引入—OH、—COOH 等具有亲水性的基团来提高其在体系中的分散性^[16]。通过整合导电材料和多种生物活性成分, 赋予 PNIPAM 基水凝胶新功能, 不仅能响应外部刺激, 还能有效检测和指示食品中的潜在危害。Hu 等^[53]开发了一种具有动态光学和表面增强拉曼散射性能的 PNIPAM/金纳米棒复合传感器, 并将其应用于检测鱼片中的孔雀石绿, 其检测限为 1.58×10^{-9} mol/L, 因此可用于食品工业的痕量污染物检测。

3.2 药物释放

PNIPAM 基水凝胶因 LCST 接近人体温, 且相变温度区间为 1~2 °C, 在药物输送领域有一定的应用潜能。药物能否输送成功主要取决于药物能否以合适的浓度在适宜的时间内到达预期的位置^[54]。热响应产生的溶胀/去溶胀转变的不连续性限制了 PNIPAM 基水凝胶作为药物输送系统的更深入应用, 但这种转变的不连续性可通过分子设计进行改善。刘晓雨等^[55]将自制的聚多巴胺/聚吡咯(PDA/PPy)纳米粒子掺入 PAM/P(NIPAM-co-AAc)水凝胶网络中, 得到的水凝胶(图 6a)不仅对近红外光有响应, 而且对人体肌肤、玻璃、塑料等物体表面具有良好的黏附效果。PDA/PPy 纳米粒子的加入使水凝胶具有光和热双重敏感特性。作为药物载体使用时, 随着光辐射时间

的延长, 水凝胶释放的药物量逐渐增大, 当辐射时间>80 min 时, 抗菌效果高达 96% (图 6b), 说明所制备的水凝胶药物释放能力较好。Kang 等^[56]用乙烯基羧甲基壳聚糖(CG)、甲基硅烷化氧化石墨烯(GM)和 NIPAM 为原料, 合成的复合水凝胶为载体, 盐酸环丙沙星为模型药物, 考察其体外释放行为, 结果表明, 随着释放温度的升高, 药物的释放率不断增大。这是因为在高温下溶液出现 VPT, 网络结构发生收缩促使更多药物释放出来, 同时说明所制备的复合水凝胶对有温度具有敏感性。通过引入抗菌剂构建 PNIPAM 抗菌复合水凝胶, 可实现缓释抗菌, 并有望用于食品的抗菌包装。Li 等^[57]将百里酚负载到 PNIPAM 基纳米复合水凝胶中设计出的可控释放活性纳米材料, 对枯草芽孢杆菌和大肠杆菌都显示出抗菌活性, 这种纳米颗粒具有 pH、温度和盐离子响应性。将纳米颗粒吸附在壳聚糖薄膜上可制得抗菌薄膜, 为食品抑菌包装膜的开发和应用提供新的思路。

3.3 吸附材料

随着我国城镇化、工业化的不断推进, 废水的产生不可避免, 严重污染了环境。针对目前的问题, 急需开发高效、环保的吸附材料和吸附技术。水凝胶作为一种多孔性的物质, 和水中的污染物有一定的结合作用, 因此受到青睐。谭杨等^[58]采用一锅法合成的温敏性角蛋白(Keratin)/PNIPAM 复合水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量随温度升高而降低, 表明该水凝胶具有反向温敏特性。吸附动力学实验数据表明, 化学吸附作用是该水凝胶吸附 Pb^{2+} 的主要驱动力。骆华勇等^[29]用 PNIPAM 和海藻酸钙(Alg-Zr)为原料制备的温敏性

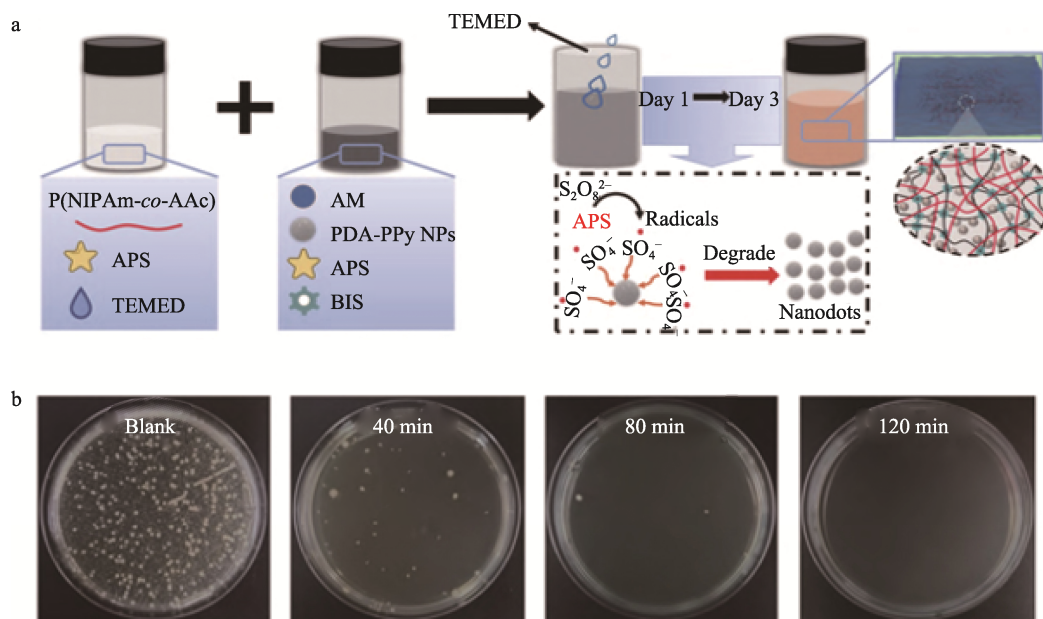


图 6 黏附水凝胶的制备过程 (a), 不同辐射时间下 PAM/P(NIPAm-co-AAc) 水凝胶释放药物的抗菌效果^[55] (b)

Fig.6 Preparation process of adhesive hydrogel (a) and antibacterial effect of PAM/P(NIPAm-co-AAc) hydrogel releasing drugs under different irradiation time^[55] (b)

IPN 凝胶球对回收水中的磷有良好的吸附效果, 吸附行为表明, 该体系对磷的吸附速率主要受表面扩散和内部颗粒扩散的影响。在较高温度下, 吸附后的 IPN 凝胶有较快的脱附速率, 且吸附能力经 5 次吸/脱循环后仍保持稳定。Zheng 等^[59]基于 CS 制备的纳米型 PNIPAM 水凝胶能去除水溶液中 86.1% 的 Ni^{2+} 和 91.5% 的 Cr^{6+} , 对离子的吸附驱动力主要来自静电吸附、离子交换和螯合作用, 吸附行为符合 Freundlich

吸附等温模型。Juengchareonpoon 等^[60]制备出具有热响应性能的 PNIPAM 基水凝胶, 并用其对聚醚砜膜进行改性, 有助于膜在高于 LCST 温度下的自清洁, 将银纳米粒子吸附到膜表面后赋予膜一定的抗菌性能, 用于鱼丸工业废水的过滤, 能将总悬浮固体质量分数降低 70.48%, 这种具有自清洁和抗菌性能的膜可用于处理食品工业中的废水。一些学者用 PNIPAM 水凝胶对废水中的染料进行了吸附研究, 如表 2 所示。

表 2 PNIPAM 基水凝胶体系作为吸附剂去除有机染料的研究
Tab.2 Research on removal of organic dyes by PNIPAM-based hydrogels

PNIPAM 体系	被吸附物质	最大吸附效率/%	参考文献
PNIPAM-co-AAc	亚甲基蓝	80	[61]
PNIPAM-co-AAc	亚甲基蓝、刚果红、罗丹明 B	97	[62]
PNIPAM-co-AAc/MoS ₂	亚甲基蓝	97	[63]
PNIPAM-co-AAc	罗丹明 6G	55	[64]
PNIPAM 嵌段有机纳米管	亚甲基蓝、茜素红 S	86	[65]

4 结语

主要介绍了传统水凝胶的优缺点及其性能提高的方法, 总结了目前 PNIPAM 基水凝胶的 3 种结构: 互穿聚合物网络、双网络和滑环, 并介绍了各种结构形式的制备案例, 最后讨论了 PNIPAM 基水凝胶在导电传感器、药物释放和吸附材料中的应用情况。

尽管科研工作者们在开发高性能 PNIPAM 基水凝胶方面取得了一些重要进展, 但目前仍然存在一些问题。

1) 温度响应速度较慢、热传感灵敏度不高、力学强度低等, 阻碍了 PNIPAM 基水凝胶进一步的发展和应用。

2) 生物降解性低、载药量有限, 限制了 PNIPAM 基水凝胶在生物医学领域中更高层次的应用。

3) PNIPAM 只对温度做出响应, 但环境中的刺激因素是多样的, 如 pH 值、湿度、光、磁等, 且这些因素可能同时存在。

4) 当发生相变时, PNIPAM 基水凝胶的膨胀和脱水速率不易控制, 力学性能不够稳定。

基于此, 未来 PNIPAM 基水凝胶的发展趋势之一是基于分子结构设计的原理, 探索新的聚合工艺, 通过多种手段如共聚、交联、接枝、共混等来改善水凝胶的分子结构或引入一些功能性的基团, 以构建能较好抑制水凝胶脱水和体积变化、热传感灵敏度高的多功能材料, 实现相变过程中力学性能的稳定, 拓宽其应用范围; 同时, 开发多重环境响应的 PNIPAM 基水凝胶也是未来值得关注的方向。相信随着聚合技术和改性方法的不断革新以及国内外研究者的不懈努力, 将得到综合性能更加优异的 PNIPAM 基水凝胶, 在伤口敷料、基因工程等智能生物医疗领域和智

能包装、活性包装、抗菌包装等包装领域有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] YUAN Y, ZHANG Q Q, LIN S M, et al. Water: The Soul of Hydrogels[J]. Progress in Materials Science, 2025, 148: 101378.
- [2] 马雨晴, 李政, 郑国保, 等. 纳米纤维复合水凝胶研究进展[J]. 化学进展, 2024, 36(10): 1594-1606.
MA Y Q, LI Z, ZHENG G B, et al. Research Progress of Nanofiber Composite Hydrogels[J]. Progress in Chemistry, 2024, 36(10): 1594-1606.
- [3] LIU X Y, LIU J, LIN S T, et al. Hydrogel Machines[J]. Materials Today, 2020, 36: 102-124.
- [4] ZHAO X H, CHEN X Y, YUK H, et al. Soft Materials by Design: Unconventional Polymer Networks Give Extreme Properties[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(8): 4309-4372.
- [5] FAN H L, GONG J P. Fabrication of Bioinspired Hydrogels: Challenges and Opportunities[J]. Macromolecules, 2020, 53(8): 2769-2782.
- [6] ANSARI M J, RAJENDRAN R R, MOHANTO S, et al. Poly(N-Isopropylacrylamide)-Based Hydrogels for Biomedical Applications: A Review of the State-of-the-Art [J]. Gels, 2022, 8(7): 454.
- [7] LI X, LI M H, TANG L S, et al. 3D Shape Morphing of Stimuli-Responsive Composite Hydrogels[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7(23): 5989-6034.
- [8] LI L X, HE Y P, ZHENG X D, et al. Progress on Preparation of pH/Temperature-Sensitive Intelligent Hydro-

- gels and Applications in Target Transport and Controlled Release of Drugs[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 2021(1): 1340538.
- [9] SCHILD H G. Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application[J]. *Progress in Polymer Science*, 1992, 17(2): 163-249.
- [10] SCARPA J S, MUELLER D D, KLOTZ I M. Slow Hydrogen-deuterium Exchange in a Non- α -helical Polyamide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(24): 6024-6030.
- [11] PELTON R H, CHIBANTE P. Preparation of Aqueous Latices with N-Isopropylacrylamide[J]. *Colloids and Surfaces*, 1986, 20(3): 247-256.
- [12] LIU J, JIANG L, HE S R, et al. Recent Progress in PNIPAM-Based Multi-Responsive Actuators: A Mini-Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133496.
- [13] CHEN D Y, WANG Z W, HARN Y W, et al. Resolving Optical and Catalytic Activities in Thermoresponsive Nanoparticles by Permanent Ligation with Temperature-Sensitive Polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(34): 11910-11917.
- [14] GE S J, LI J J, GENG J, et al. Adjustable Dual Temperature-Sensitive Hydrogel Based on a Self-Assembly Cross-Linking Strategy with Highly Stretchable and Healable Properties[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(4): 1189-1198.
- [15] ZHANG J T, BHAT R, JANDT K D. Temperature-Sensitive PVA/PNIPAAm Semi-IPN Hydrogels with Enhanced Responsive Properties[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(1): 488-497.
- [16] DENG Z X, GUO Y, ZHAO X, et al. Poly(N-Isopropylacrylamide) Based Electrically Conductive Hydrogels and Their Applications[J]. *Gels*, 2022, 8(5): 280.
- [17] ZHANG Z, ZHANG Z, CHANG T, et al. Phase Change Material Microcapsules with Melamine Resin Shell *via* Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion In-Situ Polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131164.
- [18] GARCÍA-VIÑUALES S, RUBIO C, MARTÍNEZ-IZQUIERDO L, et al. Study of Melamine- Formaldehyde/Phase Change Material Microcapsules for the Preparation of Polymer Films by Extrusion[J]. *Membranes*, 2022, 12(3): 266.
- [19] 冯巧, 费晨昊, 孙高明, 等. 前端聚合法制备双敏感聚(N-异丙基丙烯酰胺-顺丁烯二酸)水凝胶及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(11): 110-114.
- FENG Q, FEI C H, SUN G M, et al. Synthesis and Characteristic of Poly(N-Isopropylacrylamide-co-maleic Acid) Dual-Sensitive Hydrogel by Frontal Polymerization[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(11): 110-114.
- [20] JIANG Y, WU Y Y, HUO Y L. Thermo-Responsive Hydrogels with N-Isopropylacrylamide/Acrylamide Interpenetrating Networks for Controlled Drug Release[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2015, 26(14): 917-930.
- [21] HAQ M A, SU Y L, WANG D J. Mechanical Properties of PNIPAM Based Hydrogels: A Review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 70: 842-855.
- [22] DRAGAN E S. Design and Applications of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels: A Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 572-590.
- [23] MATRICARDI P, DI MEO C, COVIELLO T, et al. Interpenetrating Polymer Networks Polysaccharide Hydrogels for Drug Delivery and Tissue Engineering[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(9): 1172-1187.
- [24] XU X M, LIU Y, FU W B, et al. Poly(N-Isopropylacrylamide)-Based Thermoresponsive Composite Hydrogels for Biomedical Applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 580.
- [25] STILE R A, HEALY K E. Poly(N-Isopropylacrylamide)-Based Semi-Interpenetrating Polymer Networks for Tissue Engineering Applications. 1. Effects of Linear Poly(Acrylic Acid) Chains on Phase Behavior[J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(3): 591-600.
- [26] WU S W, LIU X F, MILLER A L, et al. Strengthening Injectable Thermo-Sensitive NIPAAm-g-Chitosan Hydrogels Using Chemical Cross-Linking of Disulfide Bonds as Scaffolds for Tissue Engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 192: 308-316.
- [27] AKDEMIR Z S, KAYAMAN-APOHAN N. Investigation of Swelling, Drug Release and Diffusion Behaviors of Poly(N-Isopropylacrylamide)/Poly(N-Vinylpyrrolidone) Full-IPN Hydrogels[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(11): 932-939.
- [28] THIMMA REDDY T, KANO A, MARUYAMA A, et al. Thermosensitive Transparent Semi-Interpenetrating Polymer Networks for Wound Dressing and Cell Adhesion Control[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(4): 1313-1321.
- [29] 骆华勇, 荣宏伟, 曾学阳, 等. 全互穿网络温敏海藻酸钙凝胶球的磷吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(10): 2289-2297.
- LUO H Y, RONG H W, ZENG X Y, et al. Performance

- of Phosphorus Sorption on Thermosensitive Zirconium Alginate Hydrogel Beads with Full-Interpenetrating Network[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(10): 2289-2297.
- [30] ZHANG Q S, DONG P P, CHEN L, et al. Genipin-Cross-Linked Thermosensitive Silk Sericin/Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels for Cell Proliferation and Rapid Detachment[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2014, 102(1): 76-83.
- [31] DJONLAGIĆ J, PETROVIĆ Z S. Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Polyacrylamide Hydrogels[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(21): 3987-3999.
- [32] ZHANG H J, ZHANG Y N, HE L F, et al. Thermal-Responsive Poly(N-Isopropylacrylamide)/Sodium Alginate Hydrogels: Preparation, Swelling Behaviors, and Mechanical Properties[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(12): 1959-1967.
- [33] 林裕卫, 黄晁康, 彭晓宏. 海藻酸钙-聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)交联互穿网络水凝胶的制备与性能[J]. *毛纺科技*, 2023, 51(10): 27-37.
- LIN Y W, HUANG C K, PENG X H. Preparation and Properties of Calcium Alginate-Poly(N-Isopropylacrylamide)Hybrid Cross-Linking Interpenetration Hydrogel[J]. *Wool Textile Journal*, 2023, 51(10): 27-37.
- [34] LI X Y, GONG J P. Design Principles for Strong and Tough Hydrogels[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9: 380-398.
- [35] CHEN Q, CHEN H, ZHU L, et al. Fundamentals of Double Network Hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(18): 3654-3676.
- [36] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1155-1158.
- [37] FEI R C, GEORGE J T, PARK J, et al. Thermoresponsive Nanocomposite Double Network Hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(2): 481-487.
- [38] NAKAJIMA T, SATO H, ZHAO Y, et al. A Universal Molecular Stent Method to Toughen any Hydrogels Based on Double Network Concept[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4426-4432.
- [39] FEI R C, GEORGE J T, PARK J, et al. Ultra-Strong Thermoresponsive Double Network Hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(10): 2912-2919.
- [40] KRAKOVSKÝ I, KOUŘILOVÁ H, HRUBOVSKÝ M, et al. Thermoresponsive Double Network Hydrogels Composed of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Polyacrylamide[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 116: 415-424.
- [41] JUNG D, LEE K M, CHANG J Y, et al. Selective De-Cross-Linking of Transformable, Double-Network Hydrogels: Preparation, Structural Conversion, and Controlled Release[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(49): 42985-42991.
- [42] HARADA A, KAMACHI M. Complex Formation between Poly(Ethylene Glycol) and α -Cyclodextrin[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(10): 2821-2823.
- [43] HARADA A, LI J, KAMACHI M. The Molecular Necklace: A Rotaxane Containing Many Threaded α -Cyclodextrins[J]. *Nature*, 1992, 356(6367): 325-327.
- [44] OKUMURA Y, ITO K. The Polyrotaxane Gel: A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-Links[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(7): 485-487.
- [45] ITO K. Novel Cross-Linking Concept of Polymer Network: Synthesis, Structure, and Properties of Slide-Ring Gels with Freely Movable Junctions[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39(6): 489-499.
- [46] IMRAN A B, SEKI T, KATAOKA T, et al. Fabrication of Mechanically Improved Hydrogels Using a Movable Cross-Linker Based on Vinyl Modified Polyrotaxane[J]. *Chemical Communications*, 2008(41): 5227-5229.
- [47] IMRAN A B, SEKI T, ITO K, et al. Poly(N-Isopropylacrylamide) Gel Prepared Using a Hydrophilic Polyrotaxane-Based Movable Cross-Linker[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1975-1980.
- [48] BIN IMRAN A, ESAKI K, GOTOH H, et al. Extremely Stretchable Thermosensitive Hydrogels by Introducing Slide-Ring Polyrotaxane Cross-Linkers and Ionic Groups into the Polymer Network[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5124.
- [49] 王志琴, 李蔚, 陈挺, 等. 导电水凝胶在柔性可穿戴传感器的应用研究进展[J]. *包装工程*, 2024, 45(11): 55-64.
- WANG Z Q, LI W, CHEN T, et al. Research and Application Progress of Conductive Hydrogel in Flexible Wearable Sensors[J]. *Packaging Engineering*, 2024, 45(11): 55-64.
- [50] MA H Z, ZOU Y J, ZHANG S, et al. Nanochitin and Poly(N-Isopropylacrylamide) Interpenetrating Network Hydrogels for Temperature Sensor Applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119544.
- [51] ZHANG X Y, DING H R, ZHOU Y J, et al. Antidehydration and Stable Mechanical Properties During the Phase Transition of the PNIPAM-Based Hydrogel for

- Body-Temperature-Monitoring Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(45): 62776-62787.
- [52] CHEN Y S, TSOU P C, LO J M, et al. Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels with Interpenetrating Multiwalled Carbon Nanotubes for Cell Sheet Engineering[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(30): 7328-7334.
- [53] HU B X, SUN D W, PU H B, et al. A Dynamically Optical and Highly Stable pNIPAM @ Au NRs Nanohybrid Substrate for Sensitive SERS Detection of Malachite Green in Fish Fillet[J]. *Talanta*, 2020, 218: 121188.
- [54] WARD M A, GEORGIOU T K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications[J]. *Polymers*, 2011, 3(3): 1215-1242.
- [55] 刘晓雨, 张辛芮, 张烨华, 等. 自黏附、近红外光响应水凝胶的制备及药物释放性能研究[J]. *化学通报*, 2024, 87(7): 850-856.
- LIU X Y, ZHANG X R, ZHANG Y H, et al. Preparation and Drug Release Properties of Self-Adhesive, NIR-Responsive Hydrogels[J]. *Chemistry*, 2024, 87(7): 850-856.
- [56] KANG W W, LIANG J C, LIU T, et al. Preparation of Silane-Dispersed Graphene Crosslinked Vinyl Carboxymethyl Chitosan Temperature-Responsive Hydrogel with Antibacterial Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 200: 99-109.
- [57] LI W B, ZHAO Y J, SUN W L, et al. Multi-Responsive Poly N-Isopropylacrylamide/Poly N-Tert-Butylacrylamide Nanocomposite Hydrogel with the Ability to Be Adsorbed on the Chitosan Film as an Active Antibacterial Material[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 208: 1019-1028.
- [58] 谭杨, 杨笑妮, 辛艺, 等. 温敏型 Keratin/PNIPAM 水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附性能和机理研究[J]. *分析试验室*, 2022, 41(6): 685-690.
- TAN Y, YANG X N, XIN Y, et al. Preparation of Thermosensitive Keratin/PNIPAM Hydrogel and Its Adsorption Property and Mechanism for Heavy Metal Ions[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(6): 685-690.
- [59] ZHENG H J, ZHANG S T, YANG C Y, et al. Simultaneous Removal of Ni(II) and Cr(VI) from Aqueous Solution by Froth Flotation Using PNIPAM-CS Intelligent Nano-Hydrogels as Collector[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117551.
- [60] JUENGCHAREONPOON K, PROYRUNGTHONG N, NAWALERTPANYA S, et al. Modification of Antibacterial and Self-Cleaning Composite Membrane Using Thermo-Responsive Hydrogel for Fish Ball Industrial Wastewater Treatment[J]. *Polymer*, 2024, 297: 126870.
- [61] BISWAJIT P, AMRITO G M, MADHUCHHANDA M, et al. Polymerized Stimuli-Responsive Microgels for the Removal of Organic Dye from Water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 375: 121267.
- [62] NASEEM K, FAROOQI Z H, BEGUM R, et al. Poly(N-Isopropylmethacrylamide-acrylic Acid) Microgels as Adsorbent for Removal of Toxic Dyes from Aqueous Medium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 268: 229-238.
- [63] YANG J P, WANG K L, LV Z X, et al. Facile Preparation and Dye Adsorption Performance of Poly (N-Isopropylacrylamide-co-acrylic Acid)/Molybdenum Disulfide Composite Hydrogels[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(42): 28285-28296.
- [64] KUREHA T, SHIBAMOTO T, MATSUI S, et al. Investigation of Changes in the Microscopic Structure of Anionic Poly(N-Isopropylacrylamide-co-acrylic Acid) Microgels in the Presence of Cationic Organic Dyes Toward Precisely Controlled Uptake/Release of Low-Molecular-Weight Chemical Compound[J]. *Langmuir*, 2016, 32(18): 4575-4585.
- [65] 王卓玉, 施卜银. 含 PNIPAM 嵌段有机纳米管的合成及其对 MB 与 ARS 的吸附与释放性能探究[J]. *宁夏工程技术*, 2024, 23(2): 124-131.
- WANG Z Y, SHI B Y. Synthesis of PNIPAM Copolymer-Embedded Organic Nanotubes and Exploration of Their Adsorption and Release Performance Towards MB and ARS[J]. *Ningxia Engineering Technology*, 2024, 23(2): 124-131.