

玻璃态水凝胶的高性能研究

程瑞栋

西北工业大学长安校区, 陕西 西安 710129

DOI: 10.61369/ETR.2026250011

摘 要 : 传统水凝胶普遍存在模量低、强度差、抗冻性弱、结构稳定性不足的问题, 严重阻碍了它在高端工程、生物医用领域的发展。玻璃态水凝胶作为一种新型凝胶功能材料, 依靠调节聚合物链段运动、创建致密交联网络以及微相分离结构, 冲破了传统橡胶态水凝胶的性能束缚, 拥有高模量、高强度、优良抗冻性、力响应灵敏度的优势。因此, 本文探讨玻璃态水凝胶的结构特征与相变机理, 总结主流制备策略, 分析在当前研究中存在的问题, 希望能为新型多功能水凝胶材料的研发与产业化提供有效参考。

关 键 词 : 玻璃态水凝胶; 结构调控; 力学性能; 抗冻性能; 高性能机制

Research on the High Performance of Glassy Hydrogels

Cheng Ruidong

Chang'an Campus, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710129

Abstract : Traditional hydrogels generally suffer from low modulus, poor strength, weak freeze resistance, and insufficient structural stability, which severely hinder their development in high-end engineering and biomedical fields. As a new type of gel functional material, glassy hydrogels break through the performance constraints of traditional rubbery hydrogels by regulating polymer segment motion, constructing dense crosslinked networks, and forming microphase-separated structures. They possess the advantages of high modulus, high strength, excellent freeze resistance, and high force response sensitivity. Therefore, this paper discusses the structural characteristics and phase transition mechanism of glassy hydrogels, summarizes the mainstream preparation strategies, and analyzes the existing problems in current research, aiming to provide effective references for the research and development as well as industrialization of new multifunctional hydrogel materials.

Keywords : glassy hydrogels; structural regulation; mechanical properties; freeze resistance; high-performance mechanism

一、玻璃态水凝胶的结构特征及相变机理

(一) 玻璃态水凝胶的结构特征

玻璃态水凝胶的主要结构特点就是受限制的聚合物链段运动和致密的微纳网络结构。传统的橡胶态水凝胶的聚合物链段柔性好、运动性好, 交联网络孔隙大、结构疏松, 水分子以自由水的形式大量存在, 整个材料柔软易变形。玻璃态水凝胶加入刚性疏水链段, 形成高密度氢键, 产生微相分离结构, 大大限制分子链的松弛运动, 使得网络结构变得致密。从组分结构上来说, 玻璃态水凝胶大多采用“亲水单元 + 刚性疏水单元”的共聚体系, 亲水单元保证材料的水润性和拉伸延展性, 刚性疏水单元提高聚合物的玻璃化转变温度, 使材料在室温下也能得到玻璃态固化^[1-2]。同时致密的分子间氢键缔合网络可以固定大量的结合水, 大大降低自由水的比例, 这也是它具有优异抗冻性能的重要结构基础。从微观形貌上看, 玻璃态水凝胶是均匀的微纳相分离结构, 没有明显的大的孔隙, 网络结构稳定性比传统的水凝胶要好得多。

(二) 橡胶态 - 玻璃态相变机理

水凝胶的橡胶态和玻璃态转变本质就是聚合物链段运动状态

的温度响应性变化, 由玻璃化转变温度 (T_g) 来决定。当环境温度大于 T_g 的时候, 分子链段得到足够的运动能量, 处于松弛活跃状态, 凝胶表现为柔软的橡胶态; 当环境温度小于 T_g 的时候, 链段运动被冻结, 凝胶呈现刚性的玻璃态^[3]。传统的水凝胶 T_g 远低于室温, 常温下一直处在橡胶态, 不能实现刚性强化。高性能玻璃态水凝胶通过结构调控, 把 T_g 提高到室温以上, 在常温下就可以保持玻璃态。其相变调控主要由两点构成, 即刚性疏水链段的加入会加大分子链的空间位阻, 从而减小链段的运动能力, 提高 T_g ; 高密度的动态氢键、疏水相互作用等非共价交联键形成物理束缚, 使链段松弛受到更严格限制, 从而达到凝胶的玻璃态稳定固化。在外力、温度、溶剂等外界因素的作用下, 玻璃态和橡胶态可以发生可逆的转变, 从而具有刚韧可调、智能响应的特点^[4]。

二、高性能玻璃态水凝胶的主流制备策略

(一) 单体共聚改性法

单体共聚改性是制备高性能玻璃态水凝胶最常用、最简单的方法。用亲水功能性单体和高 T_g 刚性疏水单体进行自由基共聚,

精确控制单体比例,可以得到具有刚性和韧性的玻璃态网络。常用的亲水单体有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺等,可以保证材料的亲水保湿性和拉伸性,刚性疏水单体大多为芳香族丙烯酸酯类单体,能提高聚合物骨架刚性和玻璃化转变温度。其主要优势就是可以精确地控制材料的性能,疏水单体的含量越高,凝胶的刚度和模量就越高,但是拉伸延展性会降低,通过配比的调整可以达到刚韧平衡的目的。有关研究显示,经共聚改性制备的玻璃态水凝胶最大模量可以达到50MPa以上,拉伸强度超过8MPa,综合力学性能远远优于传统的单一水凝胶^[5]。

(二) 溶剂交换诱导相分离法

溶剂交换法是制备高致密玻璃态水凝胶的有效方法,其基本原理就是先在有机溶剂体系中完成单体共聚,得到均匀的聚合物溶液,然后用水相溶剂交换,使聚合物体系发生微相分离,使分子链致密堆积、网络结构固化,最终得到稳定的玻璃态水凝胶。相比于直接水相聚合,溶剂交换可以有效地避免聚合过程中相分离不均、网络缺陷等问题,形成的凝胶网络更加均匀、致密,分子链束缚效果更好。该方法制备出的玻璃态水凝胶结构稳定,力学性能均匀,可以调节溶剂交换速度和温度来精确控制微相分离尺度,从而达到材料性能定向优化的目的,适合于高精度、高性能凝胶器件的制备。

(三) 动态交联强化法

动态交联强化法是利用金属离子配位、高密度氢键、疏水缔合等动态非共价键来形成多交联网络,从而提高玻璃态水凝胶综合性能的一种方法。传统的化学交联水凝胶网络刚性差、不可逆,但是动态交联网络可以达到刚性支撑和韧性耗散的双重效果。引入铅离子、铁离子等金属离子和聚合物官能团形成配位键,可以大大提高凝胶的模量和强度,同时动态键的断裂和重组可以消耗外力的能量,提高材料的抗断裂性。研究表明,金属离子杂化的玻璃态水凝胶的断裂功比未杂化的玻璃态水凝胶提高了15倍以上,既具有高强度又具有高韧性,很好地解决了单一玻璃态凝胶刚性强、韧性差的问题^[6]。

三、玻璃态水凝胶的高性能机制及优势分析

(一) 超优的力学性能

力学性能是玻璃态水凝胶最核心的高性能优势,突破了传统水凝胶“软、弱、脆”的限制,达成高刚性、高强度和一定程度的延展性的统一。传统的橡胶态水凝胶模量一般只有千帕左右,很容易产生塑性形变,而玻璃态水凝胶由于受到链段运动的限制和致密的交联网络,模量可以达到兆帕级,一些改性的水凝胶甚至可以达到900倍以上的模量提高。主要分为两点,第一,玻璃态固化效应冻结分子链段的运动,微小的外力就可以实现应力的快速传递,大幅度提高材料的刚性和抗形变能力;第二,多重动态交联网络在外力的作用下,可以依靠非共价键的断裂重组来耗散能量,从而有效地抑制裂纹的扩展,提高断裂强度和韧性^[7]。该种刚性承载、动态耗能的力学机制,使玻璃态水凝胶具有类塑料的高刚性,又保持了水凝胶的柔性韧性,适合复杂的力学工况。

(二) 宽温域抗冻稳定性能

传统的水凝胶内部含有大量的自由水,在低温环境下自由水结冰会使聚合物网络遭到破坏,造成材料变硬、脆裂、功能失效,极大地限制了其在低温环境下的应用。玻璃态水凝胶具有很好的本征抗冻性,在低温下可以保持稳定的力学和结构性能。玻璃态凝胶内部高密度氢键可以把大量的水分子固定成结合水,大大降低自由水含量,从而抑制低温下冰晶的形成和生长。刚性致密的聚合物网络可以阻止水分子聚集,从而提高低温稳定性。实验结果表明,玻璃态水凝胶在零下几十摄氏度的低温环境下,依然具有较好的柔韧性及力学性能,没有出现结冰、脆裂的现象,是一种理想的低温服役软材料。

(三) 高效可控的力响应性能

玻璃态水凝胶具有较好的力响应敏感性和可调性,在智能传感、力致变色、力学检测等方向上具有明显的优势。传统的橡胶态水凝胶分子链运动松弛,受到外力的作用时,应力会被分散,力响应基团的激活效率低、灵敏度不高。玻璃态水凝胶链段运动受限制,外力形变可以高效、准确地沿着分子链传递,低应变下就能激活功能基团。相关研究表明,玻璃态水凝胶对于力敏基团的激活效率比橡胶态高几十倍,响应阈值可调,信号稳定。同时,它的玻璃态和橡胶态之间可以相互转换,刚度、模量可以动态调节,外力或者温度变化时可以迅速地由刚性转变为柔性的状态,满足智能动态服役的要求^[8-9]。

(四) 结构与环境稳定性

传统的水凝胶易吸水膨胀、收缩,长时间使用之后结构就会垮塌、性能下降。玻璃态水凝胶由于具有致密的微相分离结构和刚性的分子骨架,所以具有很低的溶胀率和很好的尺寸稳定性。疏水刚性链段的存在可以抑制水分子的过度渗透,密实交联网络可以抵抗溶胀形变,使材料在水中长时间保持结构完整、尺寸稳定。另外,它交联网络耐酸碱、耐轻微机械磨损,环境适应性比传统的水凝胶好得多,可以满足长时间、反复使用的工况要求。

四、玻璃态水凝胶的性能问题及研究瓶颈

(一) 刚韧平衡调控难度大

玻璃态水凝胶普遍存在着刚性和韧性之间的矛盾,高刚性凝胶由于链段被过度限制,拉伸延展性大大降低,材料变得脆硬;高韧性凝胶刚性不够、模量低,不能满足高强度承载的要求^[10]。怎样精确控制分子链的刚性和交联密度,从而达到超高强度和高延展性的同时提高,这是目前高性能玻璃态水凝胶研发的主要难题。

(二) 功能单一化,多功能集成度低

高性能玻璃态水凝胶大多集中在力学性能的加强上,功能单一,大多数材料只具有力学增强、抗冻等基本性能,缺少自修复、导电、抗菌、荧光响应等功能,不能满足复杂环境下的多种使用需求。多功能复合改性工艺复杂、性能调节困难,阻碍了它的高端化、智能化应用。

（三）规模化制备与稳定性不足

高性能玻璃态水凝胶的制备大多依靠实验室小批量合成，溶剂交换、精准共聚等工艺条件苛刻，规模化生产一致性差、成本高。动态交联改性的凝胶还存在着长期稳定性差的问题，反复受到刺激后动态键会变少，网络结构也会变得松散，使得材料的性能逐渐衰退，不能满足产业化长期使用的需要。

五、结论

玻璃态水凝胶通过分子链刚性调控、微相分离构建与多重交

联网络设计，突破了传统水凝胶的性能短板，具备超高力学强度、优异低温抗冻性、高效智能响应性与高结构稳定性的多重高性能优势，是新一代高性能软物质材料的典型代表。但目前玻璃态水凝胶仍存在刚韧平衡难调控、多功能集成度低、规模化制备受限等问题。未来通过精准调控可进一步挖掘玻璃态水凝胶的高性能潜力，推动其实现高性能化、多功能化、产业化发展，为软材料领域的技术革新提供重要支撑。

参考文献

[1] 张国翼, 吴华波, 余本东. 热致变色水凝胶双层窗的性能分析: 材料设计与热性能 [J]. 暖通空调, 2025, 55(S2): 586–591.

[2] 陈伟飞, 梅远东, 巨积辉. 双离子时序释放多功能水凝胶修复感染性骨缺损 [J]. 中国组织工程研究, 2026, 30(20): 5188–5200.

[3] 潘玉东, 王佳硕, 赵雪琦. 水扩散驱动下水凝胶裂纹尖端变形机制研究 [J]. 固体力学学报, 2025, 46(4): 520–532.

[4] 徐静逸, 胡仔仲, 谢平. 水凝胶在视网膜疾病治疗中的研究进展 [J]. 南京医科大学学报 (自然科学版), 2025, 45(5): 691–698.

[5] 武丽恩, 周欣羽, 程伟, 等. 生物医用水凝胶应用现状及发展研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2025, 42(2): 121–130.

[6] 肖丹, 汤力, 汤建新. 高黏附水凝胶的制备及其在传感领域的应用 [J]. 包装学报, 2025, 17(1): 94–105.

[7] 徐思瑞, 杜森, 郑强, 等. 物理缔合增韧水凝胶及其黏弹行为研究进展 [J]. 高分子通报, 2025, 38(2): 354–369.

[8] 张伟腾, 郑奥, 从怀萍. 磁场诱导梯度水凝胶的制备及其致动性能研究 [J]. 现代化工, 2025, 45(1): 170–177.

[9] 马桥桥, 吴泽睿, 查国春, 等. 导航模板注射锂基生物玻璃水凝胶修复股骨头坏死的效应研究 [J]. 实用骨科杂志, 2024, 30(1): 39–49.

[10] 林博偲, 王会, 李久盛, 等. 掺铈复合 PVA/ 生物活性玻璃水凝胶的制备及其体外软骨修复性能研究 [J]. 生物骨科材料与临床研究, 2020, 17(4): 7–11+20.