

离子交换与吸附, 2023, 39(3): 216 ~ 227

ION EXCHANGE AND ADSORPTION

文章编号: 1001-5493(2023)03-0216-12

doi: 10.16026/j.cnki.ica.2023030216

离子特异性效应调控的功能水凝胶*

金依洁 陈欣然 陈重一** 赵传壮**

宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211

摘要: 离子特异性效应又称 Hofmeister 效应, 是指不同离子对生物大分子或聚合物分子的溶解能力产生不同影响的现象, 这对指导开发多功能聚合物材料具有重要意义。本文主要以离子与水之间、离子与大分子溶质之间的相互作用为出发点介绍了离子特异性效应的基本产生机制, 介绍了离子特异性效应调控水凝胶力学、抗冻、刺激响应性等性能的研究进展, 分析了离子对水凝胶性能进行调控的原理, 总结了离子特异性效应在水凝胶实际应用中发挥的作用。本文将作为功能水凝胶的设计和制备提供指导。

关键词: 离子特异性; 水凝胶; 盐溶效应; 盐析效应; 霍夫梅斯特效应

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A

Functional Hydrogels Regulated by Ion Specific Effect

JIN Yijie CHEN Xinran CHEN Chongyi ZHAO Chuanzhuang

School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China

Abstract: Ion specific effect, also known as Hofmeister effect, refers to the phenomenon that different ions have different effects on the solubility of biological macromolecules or polymer molecules, which is of great significance for guiding the development of multi-functional polymeric materials. This paper mainly introduces the basic mechanism of ion specific effect based on the interaction between ions and water, as well as the interaction between ionic macromolecular solutes. It introduces the research progress of ion specific effect regulating the mechanical, antifreeze, stimulus response and other properties of hydrogels, analyzes the principle of ion regulating the properties of hydrogels, and summarizes the role of ion specific effect in the practical application of hydrogels. This paper will provide guidance for the design and preparation of functional hydrogels.

* 收稿日期: 2023年02月26日

项目基金: 国家自然科学基金面上项目 (22075154).

作者简介: 金依洁(1998~),女,浙江温州人,硕士研究生.

**通讯联系人: Email: 陈重一 chenchongyi@nbu.edu.cn; 赵传壮 zhao-chuanzhuang@nbu.edu.cn

Keywords: Ion specific; Hydrogel; Salting-out effect; Salting-in effect; Hofmeister effect.

1 前 言

离子特异性效应也称 Hofmeister 效应,是指不同种类离子由于结构、尺寸、电荷密度、极化能力以及化学元素组成等不同,对蛋白质、聚合物等大分子物质的溶液行为产生不同的影响。19 世纪荷兰科学家 Hofmeister 在研究鸡蛋白结晶行为时发现,根据不同无机盐离子促使鸡蛋白析出的速率的快慢可以对无机盐离子进行排序,即 Hofmeister 离子序列^[1]。在相同阳离子条件下,阴离子作用能力顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^-$;而在相同阴离子条件下,阳离子作用能力顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 。

一百多年来,随着对 Hofmeister 离子序列的深入研究,人们发现离子对生物和化学领域的胶体行为和界面行为的影响普遍遵循 Hofmeister 离子序列,如酶催化^[2-3]、酶降解^[4]、胶体调控^[5-6]、界面行为^[7-8]、水溶液中高分子的相行为^[9-10]、冰的成核和生长^[11-12]等。虽然也存在一些体系不遵循 Hofmeister 离子序列的反常现象^[13-16],但不可否认的是, Hofmeister 效应的发现是物理化学发展史中一座重要的里程碑,对水系功能高分子的研究也具有重要指导意义。

水凝胶是一种交联的聚合物网络,可以吸收和保留大量的水分,具有“软”“湿”的结构特征。水凝胶可以通过溶剂和溶质的扩散与外界交换物质和能量,因而在生物医学^[17-18]、柔性设备^[19-20]、环境^[21-22]、能源^[23]等领域展示出了巨大的应用潜力。通过浸泡等方式在水凝胶中引入盐离子,可以对水凝胶的力学性能、电学性能、热力学性能等产生显著影响,这种简便的功能调控方式对功能水凝胶的研究具有重要意义。水凝胶与无机盐离子的相互作用,同样也遵循离子特异性规律。因此 Hofmeister 效应在水凝胶功能调控中的作用越来越受到重视。本文将简述离子特异性的基本原理并介绍近年来离子特异性在调控水凝胶功能方面的进展,从而为 Hofmeister 效应的研究者和功能水凝胶的设计者带来启发。

2 离子特异性调控的基本原理

2.1 间接作用原理

间接作用原理是指无机盐离子通过改变水分子的氢键结构来影响聚合物的水合能力。按照盐离子对水分子有序度的影响,无机盐离子可分为两类^[25-26],一类是增序盐离子(kosmotropic ions),一类是减序盐离子(chaotropic ions)。增序盐离子具有强水合能力,当其靠近聚合物分子时,能够逐渐“夺取”聚合物水化层的水分子,破坏聚合物分子和水分子之间的相互作用,使聚合物在水溶液中的溶解度下降,导致“盐析效应”。不同于增序盐离子,减序盐离子不易与水分子结合,会破坏水分子的氢键网络,因此有助于促进聚合物的进一步水化,提高聚合物在水溶液中的溶解度,导致“盐溶效应”。

Collins^[27]将聚合物溶质界面的水分分为三层,一个水分子厚度为一层。第一水分子层称为水化层,紧邻溶质(如蛋白质)表面,受溶质控制;第二水分子层称为过渡层;第三水分子层紧接本体溶液,会与水化层“竞争”过渡层水分子。当第三水分子层中存在增序盐离子时,由于增序盐离子的强水合作用,第三水分子层能“夺取”过渡层水分子用于增序盐离子水化,从而使其无法参与溶质的水化,导致盐析效应;而当第三水分子层中存在减序盐离子时,减序盐离子不易与水分子结合,从而有助于增强过渡层与水化层之间的氢键相互作用,促进溶质的溶解,导致盐溶效应。

对于聚合物水溶液体系而言,增序盐离子“夺取”水分子的特点可以促进高分子链段间的氢键缔合,而减序盐离子可以削弱高分子链段间的氢键缔合,从而对水凝胶的溶胀度等性质产生影响。比如 Livney 等人^[28]研究了 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等阴离子和 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 等阳离子对于聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶的影响。他们发现阴离子序列对 PAAm 溶胀度的影响符合: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, 阳离子序列则符合: $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$, 同时阴离子对水凝胶的影响比阳离子大得多。

2.2 直接作用原理

Zhang 等人研究了阴离子对温敏性聚合物如聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)^[9,29]、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO)嵌段共聚物^[30]等体系的溶液相行为的影响,提出了以下观点:阴离子可以通过与聚合物分子及其水化层的直接相互作用,实现在水溶液中聚合物分子相行为的调控。以 PEO-PPO-PEO 为例,若加入的无机盐离子增强了疏水链段周围水团的表面张力,则聚合物溶解能力变差,相转变温度降低;若加入的无机盐离子削弱了疏水链段周围水团的表面张力,则聚合物溶解能力增强,相转变温度升高。并且,若加入具有较强水合能力的离子,则会削弱聚合物的水合能力,相转变温度降低;若加入具有较弱水合能力的离子,其可以与聚合物链直接作用,这有助于增加聚合物的带电性,使聚合物溶解能力增强,相转变温度升高。

总而言之,聚合物溶液的离子特异性作用是离子-水相互作用、离子-聚合物相互作用、阴离子-阳离子相互作用等多种作用的综合结果。若能够对聚合物溶液的离子特异性作用加以理解和运用,可以实现对水性聚合物体系(胶体、凝胶等)的理性调控。

3 离子特异性调控的功能水凝胶

3.1 离子特异性调控水凝胶的力学性能

水凝胶的力学强度是决定水凝胶材料的应用和功能的重要指标。离子的盐析效应可以引起聚合物网络链段的聚集,改变凝胶网络的微观结构,进而提升水凝胶的韧性和耐疲劳性。Wu 等人^[31]将冷冻后的聚乙烯醇(PVA)水凝胶浸泡在不同盐溶液中制备了一系列水凝胶。由于盐析效应,PVA 链发生坍塌并强烈聚集,重新排列的聚合物链赋予其更高的结晶度,从而大幅增强了水凝胶的机械性能。结果表明,阴阳离子提高水凝胶强度和韧性的能力皆符合 Hofmeister 离子序列。其中阴离子符合: $SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Ac^- > Cl^- > NO_3^- > I^-$ 。

阳离子则符合： $K^+ > Na^+ \approx Cs^+ > Li^+ > Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$ 。Hua等人^[32]采用定向冷冻和盐析处理相结合的方法设计了一种具有高强度、高韧性和耐疲劳性的高性能PVA水凝胶。定向冷冻可以使水凝胶在微米至毫米尺度上具有各向异性结构，产生蜂窝状微网络结构，此时聚合物链会发生局部聚集与堆积。随后的盐析处理能进一步诱导聚合物链发生强聚合和结晶，形成网状纳米纤维结构。盐析过程中，不同的增序盐离子处理所得到的水凝胶的微观结构存在较大的差异，其中柠檬酸钠的盐析诱导取向能力最好，制备的PVA水凝胶模量最高。

盐析效应可以促进聚合物链的聚集，使水凝胶材料变硬；盐溶效应则可以促进聚合物链的水化，使水凝胶材料变软。利用这两种作用，可以在宽范围内调节聚合物的模量，进而满足不同应用场景的需求。Wu等人^[33]研究了四种常用盐对聚丙烯酰胺/聚乙烯醇/甘油水凝胶力学性能的影响程度。结果表明，含有不同盐离子的水凝胶网络的空腔大小符合以下顺序： $Na_2SO_4 < Na_2CO_3 < NaCl < NaNO_3$ 。这是由于前三种盐导致的盐析效应会引起聚合物链的塌陷和聚集，聚合物链间间距变小，链密度提高，从而促进聚合物网络的规则排列，使之产生结晶域，赋予水凝胶高抗拉强度。与之相反， NO_3^- 导致的盐溶效应会破坏聚合物链间的氢键相互作用，降低链密度，使水凝胶变软。Lin等人^[34]通过调控离子与聚(丙烯酸异冰片酯-co-丙烯酰胺)水凝胶的相互作用，使水凝胶的杨氏模量在kPa到接近GPa的范围内可调，同时水凝胶的体积几乎保持不变。作者将一系列含钾无机盐作为添加剂，得到凝胶的杨氏模量大小符合： $SO_4^{2-} > H_2PO_4^- > Cl^- > Br^- > I^- > SCN^-$ 。其中含有 SO_4^{2-} 的水凝胶表现出明显的硬化性能，杨氏模量高达150Mpa，而含有 SCN^- 的水凝胶的杨氏模量仅仅只有0.37Mpa。这是由于 SO_4^{2-} 等增序盐离子会破坏酰胺和水分子之间的氢键，从而使大分子链的水化程度降低，而 I^- 和 SCN^- 等减序盐离子会进一步促进大分子链的水化。借助离子的盐析效应和盐溶效应，Wu等人^[31]首先使用 Na_2SO_4 增韧PVA水凝胶探针，之后又利用 $CaCl_2$ 软化探针，这表明水凝胶的力学性能可以通过离子进行灵活调控，从而满足软组织贴片等生物医学领域的特殊需求。

总之，离子特异性效应可以影响聚合物间氢键作用，借助盐析效应和盐溶效应能够有效调节水凝胶的韧性、模量等力学性能，这对开发面向能源、环境、生物医学等应用的新型高性能水凝胶具有重要的指导意义。

3.2 离子特异性调控水凝胶的抗冻与保水性能

降低水凝胶的冰点有助于扩宽其在低温环境中的应用范围，在水凝胶中引入离子既可以降低冰点，又可以增加水凝胶的电导率，是提高水凝胶抗冻性的常用手段。简单来说，离子的抗冻机制分为两种，一种是依数性机制，一种是特异性机制，前者由离子浓度决定，后者由离子类型决定。通常来说，在盐的溶解度允许范围内，根据依数性机制，尽可能提升离子浓度可以降低水凝胶的冰点^[35]。然而，离子特异性在调节水凝胶抗冻性能中的作用也不可忽视。He等人^[36]研究了不同反离子在聚(2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基三甲基胺)阳离子聚电解质刷(PB)和聚(3-磺酸丙基甲基丙烯酸)阴离子PB表面上的非均相冰成核情况。结果表明，在阳离子PB表面，不同阴离子的抗冻能力符合： $SO_4^{2-} > F^- > Ac^- > HPO_4^{2-} >$

$\text{Cl} > \text{Br} > \text{SCN} > \text{NO}_3 > \text{I}$ ，与 Hofmeister 离子序列相符；在阴离子 PB 表面，不同阳离子的抗冻能力符合： $\text{TMA}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Gdm}^+$ ，也与 Hofmeister 序列相符。根据 Collins 提出的经验定律^[37]——具有相近水合自由能的且带有相反电荷的离子倾向于结合成紧密的离子对。对于阳离子 PB，由于抗衡阴离子与其表面上的阳离子结合成离子对的能力排序为： $\text{F} < \text{Cl} < \text{I}$ ，故其电荷密度大小符合： $\text{F} > \text{Cl} > \text{I}$ ，因而阳离子 PB 的抑冰能力随 Hofmeister 离子序列衰减；对于阴离子 PB，其抗冻能力影响机制同理。Morelle 等人^[38]通过在聚丙烯酰胺/海藻酸钠双网络水凝胶中添加无机盐 CaCl_2 来提升抗冻性能。随着温度的降低，没有添加 CaCl_2 的水凝胶很快发生冻结并呈现脆性，而含有 CaCl_2 的水凝胶则表现出较高的断裂能，这受益于水凝胶中广泛分布的微小晶体产生的增韧作用。与此同时，引入的离子化合物能有效提高抗冻水凝胶的导电性。作者利用这一抗冻水凝胶制备了拉伸离子触摸传感器，能够在极低温度下 (-57°C) 仍保持优异的可拉伸性和力学强度。Wu 等人^[39]发现引入醋酸钾 (KAc) 不仅能有效提高 PVA 水凝胶的抗冻性能，并且 Ac 诱导的盐析效应也能显著改善水凝胶的力学性能。这是由于 K^+ 和 Ac 能“夺取”聚合物链间的水分子，使水分子不易形成冰核，有效降低水相冰点，同时使得大分子链间形成新的氢键，促进大分子链的聚集与结晶，有助于水凝胶力学性能的提升。Huang 等人^[40]利用低浓度的高氯酸锌盐 ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$) 制备了高导电率、抗冻的改性多糖羧甲基壳聚糖/聚丙烯酰胺水凝胶 (CSAM)，并用于制备柔性可穿戴锌离子电池。 ClO_4^- 和 PAAm 的结合能远高于水分子和 PAAm 的结合能，因此 ClO_4^- 、水分子和聚合物链之间可以形成三元氢键 (HB) 相互作用，从而有效增加了水凝胶的亲水性，降低水凝胶中游离水的含量，使 CSAM 水凝胶在 -30°C 下仍具有优异的机械柔韧性和导电性。总之，通过调节离子与水分子的相互作用或者离子、聚合物链和水分子之间的协同作用，能有效降低水凝胶的冰点，有助于拓展水凝胶在低温储能、低温传感等领域低温环境中的应用。

离子特异性效应对水凝胶的保水、耐热、耐火等性能也存在显著影响。Aleid 等人^[41]将氯化锂 (LiCl) 嵌入聚-[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基]二甲基-(3-磺丙基) 氢氧化铵 (PDMAAPS) 两性离子水凝胶中，制备了具有良好水汽吸附能力与储水能力的水凝胶-盐复合材料。结果表明， LiCl 的存在有助于破坏 PDMAAPS 聚合物中阳离子 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$) 和阴离子 ($-\text{SO}_3^-$) 基团之间的相互结合，从而促进聚合物链的溶剂化，产生盐溶效应，这极大地增强了水凝胶的溶胀能力。同时，具有强水合能力的 LiCl 可以有效吸附空气中的水汽，因此这种水凝胶-盐复合材料可以实现吸水与储水的双重功能，显著提高了水凝胶的保水性。Zhang 等人^[42]基于钙离子 (Ca^{2+}) 与酰胺基团的动态物理交联，开发了一种具有高保湿性、抗冻和不燃性的超弹性聚丙烯酰胺水凝胶。具有强水合能力的 Ca^{2+} 易与水分子结合，形成稳定的离子团簇，一方面，这破坏了水分子之间的氢键作用，抑制了水凝胶网络中的冰核形成与生长；另一方面，这提高了水凝胶的吸水与保水能力，赋予水凝胶高保湿性。除此之外， Ca^{2+} 周围的水分子能够在遇火条件下迅速蒸发从而吸收大量热量，随之析出的无机盐离子能够迅速覆盖水凝胶表面，二者的协同作用赋予水凝胶良好的耐火性。

总之，离子的加入可以直接或间接地影响水凝胶中水分子的氢键缔合，从而调控液体水转化成固态水或者气态水的动力学过程，对水凝胶的结冰温度和保水能力起到调节

作用,这极大地拓展了水凝胶在极寒、高热、干旱等极端环境下的应用。

3.3 离子特异性调控水凝胶的刺激响应性

刺激响应性水凝胶可以在受到外部刺激(温度、力学和pH等)时可逆地改变自身内部结构、形态等物理化学特性^[43-45]。通过在水凝胶中引入离子,协同离子、聚合物和水分子之间的相互作用,可以精确调控水凝胶的刺激响应行为,扩大其在生物医药^[46]、柔性传感器^[47, 48]、光学^[49]等领域的应用。

离子特异性效应能有效调节聚合物的相转变温度。Zhao等人^[50]采用可逆加成-断裂链转移聚合反应将丙烯腈(AN)引入聚丙烯酸(PAA),制备了具有最高临界溶解温度(UCST)的无规共聚物(P(AA-co-AN))。研究发现,对于部分电离的P(AA-co-AN),Na₂SO₄、NaCl和NaSCN三种无机盐的添加都能使共聚物的浊点上升,溶解度下降,这是因为盐离子屏蔽了聚合物间的静电排斥力;但对于质子化状态的共聚物,NaCl和Na₂SO₄的添加都使得共聚物浊点有所提高,而NaSCN却使其浊点下降,这是因为SCN⁻水合能力较弱,能够靠近共聚物分子链并与之结合,促进共聚物分子的水化,产生盐溶效应。Ding等人^[51]利用丙烯酰胺改性几丁质(AMC)的热响应特性,通过不同阴离子(CO₃²⁻、S₂O₃²⁻、Cl⁻和Br⁻)调控其溶胶-凝胶转变温度。结果表明,这些离子对聚合物溶胶-凝胶转变温度的影响符合Hofmeister离子序列,即CO₃²⁻>S₂O₃²⁻>Cl⁻>Br⁻。这是由于CO₃²⁻、S₂O₃²⁻和Cl⁻作为增序盐离子,具有较强的水合能力,存在盐析效应,这增强了聚合物分子链间的相互作用,使得AMC的溶胶-凝胶转变温度降低;而减序盐离子Br⁻引起的盐溶效应会削弱聚合物分子链间的相互作用,使得AMC的溶胶-凝胶转变温度提高。

离子特异性效应为实现水凝胶驱动器的定向运动提供了一种新的刺激方式。水凝胶的溶胀度在外界刺激下能够发生变化,因此将具有不同刺激响应性的水凝胶组合起来可以构筑发生定向运动的水凝胶驱动器。Hua等人^[52]利用不对称光聚合法设计了一种丙烯酰胺/聚丙烯酸(PAAm/PAAc)多重响应性双层水凝胶驱动器,包括一层PAAm/PAAc的互穿网络(IPN)和一层单网络PAAm水凝胶。这种双层水凝胶在不同盐溶液(NaCl、NaSCN和Na₂SO₄)刺激下表现出不同的响应性。结果表明,水凝胶条带在NaCl和NaSCN盐溶液中展开,而在Na₂SO₄盐溶液中发生弯曲。这是因为Cl⁻和SCN⁻引起的盐溶效应提高了聚合物链的水化程度,使得PAAm/PAAc层和PAAm层水凝胶都处于溶胀状态,故条带展开;而SO₄²⁻引起的盐析效应促使聚合物分子链收缩聚集,增强了PAAm与PAAc聚合物链间的氢键作用,从而驱使条带弯曲。Li等人^[53]通过在聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯)(PHEMA)三维聚合物网络中嵌入微盘状明胶制备了PHEMA-明胶水凝胶,利用不同浓度的硫酸铵((NH₄)₂SO₄)溶液,实现了水凝胶的形状记忆功能。在高浓度(3.0 M)(NH₄)₂SO₄溶液中,SO₄²⁻和NH₄⁺引起的盐析效应诱导聚合物分子链发生强烈收缩,增强了PHEMA和明胶分子链之间的氢键相互作用,此时水凝胶条带变成螺旋状。当盐溶液浓度降低至0.25M时,聚合物分子链与水分子之间的氢键作用增强,聚合物链变得更为舒展,因此水凝胶条带逐渐从螺旋状恢复为原状,从而实现了形状记忆功能。

水相中聚集诱导发光(AIE)聚合物在信息显示、生物传感等领域具有广阔的应用前

景。离子特异性效应可以调节此类聚合物的链段聚集程度,限制AIE分子苯环结构的内旋转或者促进杂原子的聚集,提高其发光强度。利用此特点,Xu等人^[54]将四阳离子四苯乙烯(TCTPE)掺杂进PAAc/PAAm的IPN水凝胶体系中,成功制备了具有离子响应性的发光水凝胶(PAAc/PAAm-TCTPE IPN)。其中,PAAc和PAAm通过氢键相互结合,PAAc与TCTPE通过离子相互作用结合。在 SO_4^{2-} 等增序盐离子存在下,水凝胶的发光强度随着盐浓度的增加而增加,这是因为增序盐离子会“夺取”水分子,诱导高分子链的聚集与收缩,更大程度地限制TCTPE的旋转,增强发光;而 SCN^- 则会破坏聚合物链间的氢键相互作用,减小了TCTPE的旋转阻力,因此水凝胶的荧光强度随着 SCN^- 浓度的增加而降低。Liu等人^[55]选用强氢键给体—丙烯酸(AAc)和强氢键受体—己烯基己内酰胺(NVCL)合成了AAc-NVCL共聚物,并利用 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SCN^- 和 I^- 离子调控其AIE行为。结果表明,增序盐离子,如 SO_4^{2-} ,能够促进分子链聚集,诱导共聚物产生更强的荧光;与之相反,减序盐离子,如 SCN^- ,则会导致共聚物的荧光强度变弱。这进一步表明利用离子特异性效应调控聚合物AIE行为的可行性。

4 结 论

离子特异性效应对许多化学与生物体系都具有重要的科学意义^[56]。本文以离子与大分子溶质之间的直接作用和间接作用为出发点,简单介绍了近年来离子特异性效应调控水凝胶力学性能、抗冻性、保水性和刺激响应性等方面的进展。在力学性能方面,增序盐离子引发的盐析效应使聚合物链坍塌,发生聚集与结晶,提高了水凝胶的强度;减序盐离子则会削弱聚合物链间的氢键相互作用,使聚合物变得更软,提高了水凝胶的断裂伸长率,因此利用离子特异性效应能够开发出在较宽范围内力学性能可调控的水凝胶。在抗冻性和保水性方面,离子通过与聚合物链之间的直接作用或间接作用,改变聚合物链的溶剂化程度和水凝胶网络中水的组成,赋予水凝胶抗冻性与保水性。对于刺激响应性水凝胶,离子的引入会影响聚合物链的聚集状态,使其在外界刺激下表现出不同的刺激响应行为。总的来说,利用离子特异性效应调控水凝胶功能具有重要的学术意义和广泛的应用前景,值得研究者进一步的探索与挖掘。

参考文献

- [1] Parsons D F, Bostrom M, Lo Nostro P, Ninham B W. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352-12367.
- [2] Zhao Hua. Protein stabilization and enzyme activation in ionic liquids: specific ion effects [J]. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 2016, 91(1): 25-50.
- [3] Pinna M C, Salis A, Monduzzi M, Ninham B W. Hofmeister series: the hydrolytic activity of *Aspergillus niger* lipase depends on specific anion effects [J]. *Journal Of Physical Chemistry*

- B, 2005, 109(12): 5406-5408.
- [4] Zhu Jie, Pan Jiansen, Ma Chunfeng, Zhang Guangzhou, Liu Guangmin. Specific ion effects on the enzymatic degradation of polymeric marine antibiofouling materials [J]. *Langmuir*, 2019, 35(34): 11157-11166.
- [5] Jiang Nan, Li Peixun, Wang Yilin, Wang Jinben, Yan Haike, Thomas R K. Micellization of cationic gemini surfactants with various counterions and their interaction with DNA in aqueous solution [J]. *Journal Of Physical Chemistry B*, 2004, 108(39): 15385-15391.
- [6] Du Ran, Hu Yue, Hubner R, Joswig J O, Fan Xuelin, Schneider K, Eychmuller A. Specific ion effects directed noble metal aerogels: versatile manipulation for electrocatalysis and beyond [J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaaw4590.
- [7] Kang Beibei, Tang Huicheng, Zhao Zengdian, Song Shasha. Hofmeister series: insights of ion specificity from amphiphilic assembly and interface property [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12): 6229-6239.
- [8] Flores S C, Kherb J, Konelick N, Chen Xin, Cremer P S. The Effects of Hofmeister cations at negatively charged hydrophilic surfaces [J]. *Journal Of Physical Chemistry C*, 2012, 116(9): 5730-5734.
- [9] Zhang Yanjie, Furyk S, Bergbreiter D E, Cremer P S. Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister series [J]. *Journal Of The American Chemical Society*, 2005, 127(41): 14505-14510.
- [10] Hey M J, Jackson D P, Yan Hong. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer*, 2005, 46(8): 2567-2572.
- [11] Wu Shuwang, Zhu Chongqin, He Zhiyuan, Han Xue, Fan Qingrui, Song Yanlin, Francisco J S, Zeng Xiaocheng, Wang Jianjun. Ion-specific ice recrystallization provides a facile approach for the fabrication of porous materials [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15154.
- [12] He Zhiyuan, Wu Chenyang, Hua Mutian, Wu Shuwang, Wu Dong, Zhu Xinyuan, Wang Jianjun, He Ximin. Bioinspired multifunctional anti-icing hydrogel [J]. *Matter*, 2020, 2(3): 723-734.
- [13] Zhang Yanjie, Cremer P S. The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(36): 15249-15253.
- [14] Flores S C, Kherb J, Cremer P S. Direct and reverse Hofmeister effects on interfacial water structure [J]. *Journal Of Physical Chemistry C*, 2012, 116(27): 14408-14413.
- [15] Paterova J, Rembert K B, Heyda J, Kurra Y, Okur H I, Liu W S R, Hilty C, Cremer P S, Jungwirth P. Reversal of the Hofmeister series: specific ion effects on peptides [J]. *Journal*

- Of Physical Chemistry B, 2013, 117(27): 8150-8158.
- [16] Bostroem M, Parsons D F, Salis A, Ninham B W, Monduzzi M. Possible origin of the inverse and direct Hofmeister series for lysozyme at low and high salt concentrations [J]. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9504-9511.
- [17] 葛丽, 刘立伟, 蒋丽娜, 宋文刚. 水凝胶的性能及其在生物医学中的应用 [J]. *生物医学工程学杂志*, 2015, 32(6): 1369-1373.
- [18] 林柏仲, 赵丽, 王宏伟, 朱浩鹏, 盖广清, 王立艳, 丁建勋. 生物黏合水凝胶研究进 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(2): 125-140.
- [19] 郑静霞, 陈国旗, 缪玥钥, 杨海龙, 付俊. 高性能水凝胶传感器研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4): 299-313.
- [20] Rong Qinfeng, Lei Wenwei, Liu Mingjie. Conductive hydrogels as smart materials for flexible electronic devices [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(64):16930-16943.
- [21] 杨莉, 朱杨志, 张旭, 李锋, 李豪. 水凝胶在环境污染治理中的应用 [J]. *应用化工*, 2013, 42(2): 367-369.
- [22] Chen Jiao, Lu Shaoyu, Zhang Zhe, Zhao Xuxia, LiXinmin, Ning Piao, Liu Mingzhu. Environmentally friendly fertilizers: a review of materials used and their effects on the environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613: 829-839.
- [23] Guo Youhong, Bae J, Fang Zhiwei, Li Panpan, Zhao Fei, Yu Guihua. Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7642-7707.
- [24] Jungwirth P, Cremer P S. Beyond Hofmeister [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(4): 261-263.
- [25] Cacace M G, Landau E M, Ramsden J J. The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena [J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1997, 30(3): 241-277.
- [26] Baldwin R L. How Hofmeister ion interactions affect protein stability [J]. *Biophysical Journal*, 1996, 71(4): 2056-2063.
- [27] Collins K D. Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process [J]. *Methods*, 2004, 34(3): 300-311.
- [28] Livney Y D, Portnaya I, Faupin B, Ramon O, Cohen Y, Cogan U, Mizrahi S. Interactions between inorganic salts and polyacrylamide aqueous solutions and gels [J]. *Journal Of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 2003, 41(5): 508-519.
- [29] Zhang Yanjie, Furyk S, Sagle L B, Cho Y, Bergbreiter D E, Cremer P S. Effects of Hofmeister anions on the LCST of PNIPAM as a function of molecular weight [J]. *Journal Of Physical Chemistry C*, 2007, 111(25): 8916-8924.
- [30] Deyerle B A, Zhang Yangjie. Effects of Hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers [J]. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9203-9210.

- [31] Wu Shuwang, Hua Mutian, Alsaid Y, Du Yingjie, Ma Yanfei, Zhao Yusen, Lo C Y, Wang C R, Wu Dong, Yao Bowen, Strzalka J, Zhou Hua, Zhu Xinyuan, He Xinmin. Poly(vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties via the Hofmeister effect [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2007829.
- [32] Hua Mutian, Wu Shuwang, Ma Yanfei, Zhao Yusen, Chen Zilin, Frenkel I, Strzalka J, Zhou Hua, Zhu Xinyuan, He Xinmin. Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out [J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 594-599.
- [33] Wu Yinghong, Mu Yijie, Luo Yang, Menon C, Zhou Zhiwen, Chu P K, Feng Shienping. Hofmeister effect and electrostatic interaction enhanced ionic conductive organohydrogels for electronic applications [J]. *Advanced Function Materials*, 2022, 32(15): 2110859.
- [34] Lin Xinxing, Wang Xiaolin, Cui Hongyuan, Rao Ping, Meng Yuezhong, Ouyang G F, Guo Hui. Hydrogels with ultra-highly additive adjustable toughness under quasi-isochoric conditions [J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(3): 993-1004.
- [35] Li Shineng, He Xiaofeng, Zeng Zifan, Jiang Baiyu, Wu Qiang, Gong Lixiu, Li Yang, Bae J, Wang Siqun, Tang Longcheng. Mechanically ductile, ionically conductive and low-temperature tolerant hydrogel enabled by high-concentration saline towards flexible strain sensor [J]. *Nano Energy*, 2022, (103): 107789.
- [36] He Zhiyuan, Xie Wenjun, Liu Zhenqi, Liu Guangming, Wang Zuowei, Gao Yiqin, Wang Jianjun. Tuning ice nucleation with counterions on polyelectrolyte brush surfaces [J]. *Science Advances*, 2016, 2(6): e1600345.
- [37] Collins K D, Washabaugh M W. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. [J] *Quarterly Reviews Of Biophysics*, 1985, 18(4): 323-422.
- [38] Morelle X P, Illeperuma W R, Tian K, Bai Ruobing, Suo Zhigang, Vlassak J J. Highly stretchable and tough hydrogels below water freezing temperature [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(35): 1801541.
- [39] Wu Shuwang, Wang Tawei, Du Yingjie, Yao Bowen, Duan Sidi, Yan Yichen, Hua Mutian, Alsaid Y, Zhu Xinyuan, He Ximin. Tough, anti-freezing and conductive ionic hydrogels [J]. *NPG Asia Materials*, 2022, 14(1): 65.
- [40] Huang Siwen, Hou Lei, Li Tianyu, Jiao Yucong, Wu Peiyi. Antifreezing hydrogel electrolyte with ternary hydrogen bonding for high-performance zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2110140.
- [41] Aleid S, Wu Mengchun, Li Renyuan, Wang Wenbin, Zhang Chenlin, Zhang Lianbin, Wang P. Salting-in effect of zwitterionic polymer hydrogel facilitates atmospheric water harvesting [J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(3): 511-520.
- [42] Zhang Huiquan, Liu Zijing, Mai Junping, Wang Ning, Liu Houji, Zhong Jie, Mai Xianmin.

- A smart design strategy for super-elastic hydrogel with long-term moisture, extreme temperature resistance, and non-flammability [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(16): 2100320.
- [43] Shi Ye, Ha H, Al-Sudani A, Ellison C J, Yu Guihua. Thermoplastic elastomer-enabled smart electrolyte for thermoresponsive self-protection of electrochemical energy storage devices [J]. *Advanced Science*, 2016, 28(36): 7921-7928.
- [44] Zhang Zhuo, Wang Xiaolin, Wang Yitong, Hao Jingcheng. Rapid-forming and self-healing agarose-based hydrogels for tissue adhesives and potential wound dressings [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(3): 980-988.
- [45] Zhu Qingdi, Van Vliet K, Holten-Andersen N, Miserez A. A double-layer mechanochromic hydrogel with multidirectional force sensing and encryption capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(14): 1808191.
- [46] Huang Weijuan, Wang Yixiang, Huang Zhiqiang, Wang Xiaolan, Chen Lingyun, Zhang Yu, Zhang Lina. On-demand dissolvable self-healing hydrogel based on carboxymethyl chitosan and cellulose nanocrystal for deep partial thickness burn wound healing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 41076-41088.
- [47] Dong Mei, Shi Bo, LiuDun, Liu Jiahao, Zhao Di, Yu Zhenghang, Shen Xiaoquan, Gan Jiamin, Shi Benlong, Qiu Yong, Wang Changchun, Zhu Zezhong, Shen Qundong. Conductive hydrogel for a photothermal-responsive stretchable artificial nerve and coalescing with a damaged peripheral nerve [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16565-16575.
- [48] BiYanhui, Du Xiaoxue, He Pingping, Wang Chunyan, Liu Chang, Guo Weiwei. Smart bilayer polyacrylamide/DNA hybrid hydrogel film actuators exhibiting programmable responsive and reversible macroscopic shape deformations [J]. *Small*, 2020, 16(42): 1906998.
- [49] 温雪菲, 莎仁, 王建国. 刺激响应型 AIE 水凝胶研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 642-661.
- [50] Zhao Chuanzhuang, Dolmans L, Zhu X X. Thermoresponsive behavior of poly(acrylic acid-co-acrylonitrile) with a UCST [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(12):4441-4446.
- [51] Ding Fuyuan, Tang Zheng, Ding Beibei, Xiong Yuan, Cai Jie, Deng Hongbing, Du Yumin, Shi Xiaowen. Tunable thermosensitive behavior of multiple responsive chitin [J]. *Journal Of Materials Chemistry B*, 2014, 2(20): 3050-3056.
- [52] Hua Luqin, Xie Manqing, Jian Yukun, Wu Baoyi, Chen Chongyi, Zhao Chuanzhuang. Multiple-responsive and amphibious hydrogel actuator based on asymmetric UCST-type volume phase transition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43641-43648.

- [53] Li Jian, Chee H L, Chong Yiting, Chan B Q Y, Xue Kun, Lim P C, Loh X J, Wang Fuke. Hofmeister effect mediated strong PHEMA-gelatin hydrogel actuator [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(20): 23826-23838.
- [54] Xu Mengdi, Hua Luqin, Gong Lihao, Lu Jianlei, Wang Jinhui, Zhao Chuanzhuang. Lighted up by hydrogen-bonding: luminescence behavior and applications of AIEgen-doped interpenetrating network hydrogel [J]. Science China-Chemistry, 2021, 64(10): 1770-1777.
- [55] Liu Kang, Han Pengbo, Yu Shunfeng, Wu Xinjun, Tian Yueyi, Liu Qianhan, Wang Jinhui, Zhang Mingming, Zhao Chuanzhuang. Hydrogen-bonding-induced clusteroluminescence and UCST-type thermoresponsiveness of nonconjugated copolymers [J]. Macromolecules, 2022, 55(19): 8599-8608.
- [56] 黄芳, 马骁, 沈青. Hofmeister效应对生物和化学体系的影响 [J]. 广州化学, 2010, 35(4): 50-60.

(责任编辑 张楠)