

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190415003

基于荧光水凝胶的功能表面器件

王志航, 徐 泉, 李维军, 董潇潇, 赵 弘

(中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘 要: 基于水凝胶体系的功能材料及应用发展迅速, 在包括组织工程、能源存储、柔性器件等领域展现出广阔的应用前景。采用聚乙烯醇、壳聚糖和琼脂糖构建水凝胶主体结构, 并添加羟乙基纤维素增塑保湿, 添加碳量子点赋予材料荧光效应。制备获得了兼具有优良的自修复性能和优异拉伸性能的多网络结构水凝胶, 具有高达 33 MPa 的拉伸强度并能够在多种媒介环境下实现快速的自修复, 在空气中 60 s 自修复效率达 93%。研究发现复合水凝胶材料的荧光强度同表面所受压强呈负相关性, 而同其拉伸伸长率呈正相关。数据拟合证实, 通过检测水凝胶的荧光强度可以监控其变形率, 而结合水凝胶和仿壁虎表面结构制备出能够黏附于多种表面的压强检测器, 通过对器件荧光强度的检测能够探测液下环境压强。该研究拓展了荧光水凝胶材料的应用途径, 有望用于液下压强探测、工程结构失效监控等。

关键词: 水凝胶; 压强测试器; 仿壁虎表面; 碳量子点

中图分类号: TB332; Q692

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0045-10

Functional Surface and Its Device Based on Fluorescence Hydrogel

WANG Zhihang, XU Quan, LI Weijun, DONG Xiaoxiao, ZHAO Hong

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: There are many functional applications based on hydrogel material, including tissue engineering, energy storage, and flexible devices. The main structure was constructed by polyvinyl alcohol, chitosan and agarose. Hydroxyethyl cellulose was added to enhance plasticity and maintain moisture. Carbon quantum dots were added to bring fluorescent property. The multi-network hydrogel had excellent self-healing properties and excellent tensile strength up to 33 MPa and the self-healing could take place quickly in a variety of media. The self-healing efficiency in air reached up to 93% in just 60 s. The result show that the fluorescence intensity of the hydrogel is negatively correlated with the pressure on the surface, and is positively correlated with its tensile elongation. The data fitting confirmation that the tensile elongation can be monitored by detecting the fluorescence intensity of the hydrogel, and combine composite hydrogel with gecko-like structure to form a pressure detector that can adhere to various surfaces. The liquid pressure is confirmed to be monitored by detecting the fluorescence intensity of the device. This research expands the application of fluorescent hydrogel materials and expects to be used for pressure detection under liquid and engineering structure failure monitoring.

Keywords: hydrogel; pressure detector; gecko-inspired surface; carbon quantum dots

0 引 言

基于仿生理念的功能化表面复杂多样, 包括自清洁表面^[1]、亲疏性表面^[2-3]、高黏附表面^[4]等。

对各种各样自然有机生物, 自然无机结构的研究赋予了科研人员们广泛的灵感。天然水凝胶具备良好的生物兼容性和优异的形变能力, 但原始的

收稿日期: 2019-04-15; 修回日期: 2019-07-14

通信作者: 徐泉(1987—), 男(汉), 研究员, 博士, 研究方向: 可控黏附机理与仿生设计; E-mail: xuquan@cup.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51875577); 北京市科技新星计划(Z171100001117058); 清华大学摩擦学重点实验室开放基金(SKLTKF16A06)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51875577), Beijing Nova Program (Z171100001117058) and Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Tribology (SKLTKF16A06)

引用格式: 王志航, 徐泉, 李维军, 等. 基于荧光水凝胶的功能表面器件[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 45-54.

WANG Z H, XU Q, LI W J, et al. Functional surface and its device based on fluorescence hydrogel[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 45-54.

水凝胶材料力学性能差,在使用过程中容易发生破裂且无法复原,这主要还是因为传统水凝胶内部的交联点分布不规则且分子链长度区间大,材料稳定性低而导致其易裂。针对上述存在的情况,学界采取了多种措施以获得机械性能增强的水凝胶材料。最主要的增强增韧手段包括双网络结构水凝胶^[5],拓扑结构水凝胶^[6]和纳米复合水凝胶^[7]等。

水凝胶增强增韧的研究已经取得了显著成果^[8-9],与此同时基于水凝胶工程应用和交叉拓展也迅速进行^[10]。水凝胶在多个前沿领域得到应用,包括能源存储^[11]、海水淡化、柔性可穿戴器件、自驱动机器人^[12-13]等。虽然水凝胶材料在性能提升及应用拓展上取得了诸多引人注目的成果,但其应用中的不足和乏力依旧使得科学家们致力于提升其在实际中的应用能力。Langer等报道了使用廉价的纤维素衍生物和纳米离子制备水凝胶的方法,获得的廉价材料可用于森林灭火、红酒管线清理回收等^[14]。Wang等通过在 ϵ -聚赖氨酸体系中引入多巴胺基团制备得到仿贻贝水凝胶并实现了止血和伤口封堵^[15]。近期,具有荧光效应的水凝胶材料展示出在传感器、发光材料和光学设备等领域的应用能力^[16-17]。但它们都有着环境适应性差,荧光性能不稳定以及实际应用不足等问题。

鉴于上述原因,研究设计使用聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖和琼脂糖为主体结构制备出多网络水凝胶,并添加羟乙基纤维素(HEC)提升材料强度和稳定性,通过掺杂碳量子点使得材料具备荧光效应。研究发现,复合材料荧光强度与材料的变形率以及材料表面所受压力/压强都具有良好的函数关系。通过注塑成型制备获得兼具仿壁虎表面结构和荧光水凝胶的复合器件,它具有稳定的荧光效应并能够实现与多种接触表面的稳定黏附。使用该器件能够达到对液下环境压强的检测。

1 试验

1.1 样品制备

1.1.1 碳量子点溶液的制备

将0.2 g 柠檬酸钠加入到5.0 mL 甲酰胺和5.0 mL 水的混合溶液中,再将溶液转移到反应釜中,

180 ℃ 下加热 8 h,冷却至室温,然后 10 000 r/min 离心 10 min,再用 0.22 μm 的过滤头过滤,冷冻干燥获得固体粉末从而获得蓝色荧光碳量子点(黄绿色碳量子点的制备过程可在之前发表的文献中获得^[18])。

1.1.2 复合水凝胶制备

将 10.0 g 的 PVA, 0.5 g 的琼脂糖, 0.5 g 的壳聚糖以及 4.0 mL 的甘油一同放置于适量的去离子水中形成约 50.0 mL 的溶液。在添加 0.1 g 的羟乙基纤维素(HEC)并充分搅拌使得各组分充分混合。随后,将搅拌过后的溶液连同承载容器一同放置在油浴中,于 98 ℃ 下加热两小时以形成新的溶液。再向制备得到的溶液中添加硼酸并继续置于 98 ℃ 油浴中约 90 min,随后取出制备得到的水凝胶产物。再加入预先制备好的量子点溶液,使溶液均匀分散进水凝胶体系中。用真空包装膜对样品进行包裹,并使用匹配的砝码进行均匀按压,按压重塑过程反复进行几次以排除体系中的气泡而保证复合材料性能的稳定性。

1.1.3 硅模版的制备

试验中应用于高分子材料成型的模板是基于光刻技术制造的(Rdmicro Co., Inc.)。深度为 12 μm ,直径为 10 μm 的孔大量均匀分布在模板表面。在制造过程中,首先在衬底硅晶片上涂覆一层光刻胶(S1813),然后在 110 ℃ 下干燥。在稍后的程序中,光刻胶的多余部分可以用丙酮清洗。模板上的微孔主要由紫外线曝光制造。曝光和显影后,可以通过将整个硅片切割成 1 cm $\times$ 1 cm 的芯片来获得最终模板。

1.1.4 功能仿生表面成型

将 PDMS 树脂(Sylgard 184, Dow Corning Co., Inc.)同固化剂按照 10:1 的质量比均匀混合。保持加入 PDMS 树脂的质量的一致性来确保制备仿生表面拥有相同的衬底厚度。通过真空处理去除树脂中的气泡,将经过表面处理的硅片模板置于器皿内并将 PDMS 导入模板中,固化后获得底部为仿壁虎结构表面,正面有方形凹槽的承载器件。将制备的复合水凝胶材料压入 PDMS 正面的凹槽内并固定后即获得功能仿生表面探测器。

1.2 材料性能测试

通过场发射扫描电子显微镜(FEI QUANTA FEG 250)获得 SEM 图像并通过附件获得 EDS 面

扫图像 (Oxford instruments INCA x-act)。荧光激发发射强度测试使用荧光光谱仪 (天美 FS5) 测试, 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱通过 Bruker Tensor 27 获得。X 射线光电子能谱分析 (XPS) 使用 ESCALAB 250 测试。材料的拉伸性能测试使用 HD-B609A-S 电子拉力机获得。

2 结果与讨论

制备的水凝胶材料使用生物相容性较好的原材料, 其中选择工业常用的聚乙烯醇作为材料的主体框架。在研究制备的产品中, 使用 10 g 的 PVA 并加入 0.5 g 的琼脂糖和壳聚糖共同构成水凝胶的三维结构。其中 PVA 赋予了材料优异的基础拉伸强度 (如图 1 所示), PVA-壳聚糖、壳聚糖-琼脂糖 (Bond I) 以及 PVA-琼脂糖 (Bond I) 之间可以通过氢键的相互作用而互相结合具备稳定的连接关系。添加少量的羟乙基纤维素使得其进入主体网络结构之中, 赋予材料更好的保湿能力。制备过程中添加了甘油, 并在加热过程完成之后加入硼砂溶液。甘油和硼砂赋予了材料动态交联键如图 1 所示 (Bond II), 让材料具备优异的变形性。而当水凝胶加热制备完成后通过注射入预先制备好的碳量子点溶液使得其内部均匀分布具有荧光效应的量子点, 量子点表面含有一OH、一NH₂ 等有机基团, 能够同主体链结构之间通过氢键

(Bond III) 相互结合。

2.1 复合凝胶材料的表征测试

对通过上述方式制备获得的复合水凝胶材料进行系统的表征测试。图 2(a) 所示是水凝胶经过速冻之后置于冷冻干燥机中冷冻干燥 12 h 后的 SEM 形貌, 可以观测到其内部有许多尺寸大小相似且分布均匀的微孔, 说明水凝胶材料的多网络骨架结构均匀稳定, 这些网络结构赋予了水凝胶韧性和变形能力。加入的羟乙基纤维素参与网络结构的搭建, 降低了孔洞结构的密度而增加了实体链接部分^[19], 但未干扰孔洞结构的形貌及均匀性。通过对复合材料进行拉伸测试可以获得材料的应力-应变曲线如 2(b) 所示。其拉伸曲线表明, 材料起始阶段出现快速的应力增大, 随后应力增幅迅速衰减而材料的伸长率增大。而当材料的变形率达到近 600% 时出现了断裂, 最大拉伸应力可达 33 MPa, 相比于本课题组此前报道的数据, 加入羟乙基纤维素后水凝胶材料的拉伸强度上升了近 3 倍^[19], 这主要是因为羟乙基纤维素在体系中起到了增塑的作用所致。红外光谱测试结果证明了材料内部主要的键和作用, 1100 cm⁻¹ 附近的峰说明材料中有很多-OH 存在, 而通过 3300 cm⁻¹ 附近的峰可以看出复合水凝胶材料内有很强的氢键作用。X 射线光谱分析也给出了材料内主要的元素价态, 最主要的是组成水凝胶材料的 C 元

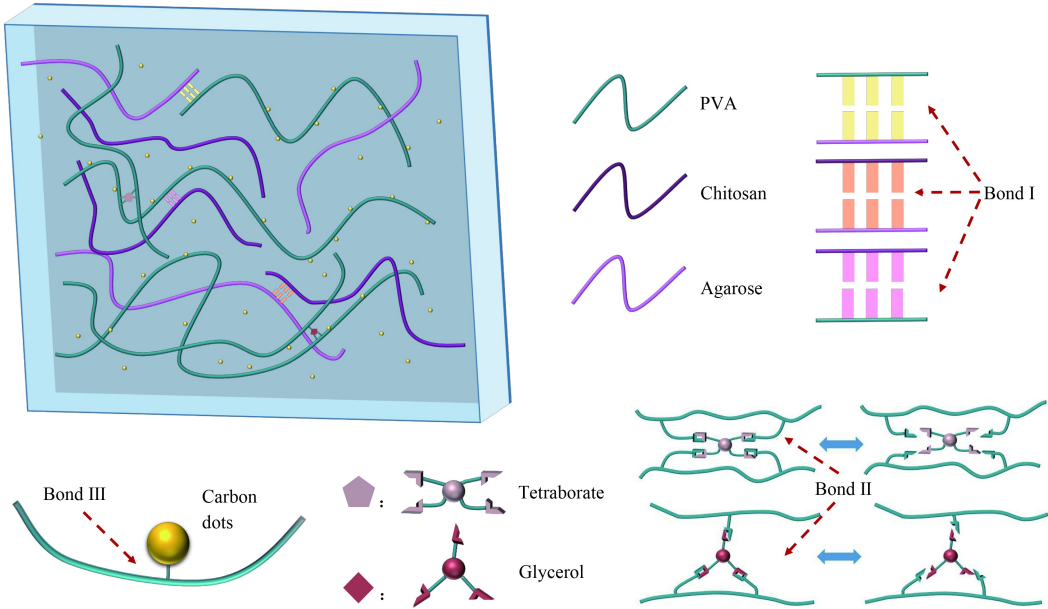


图 1 复合水凝胶的结构示意图
Fig.1 Schematic structure of composite hydrogel

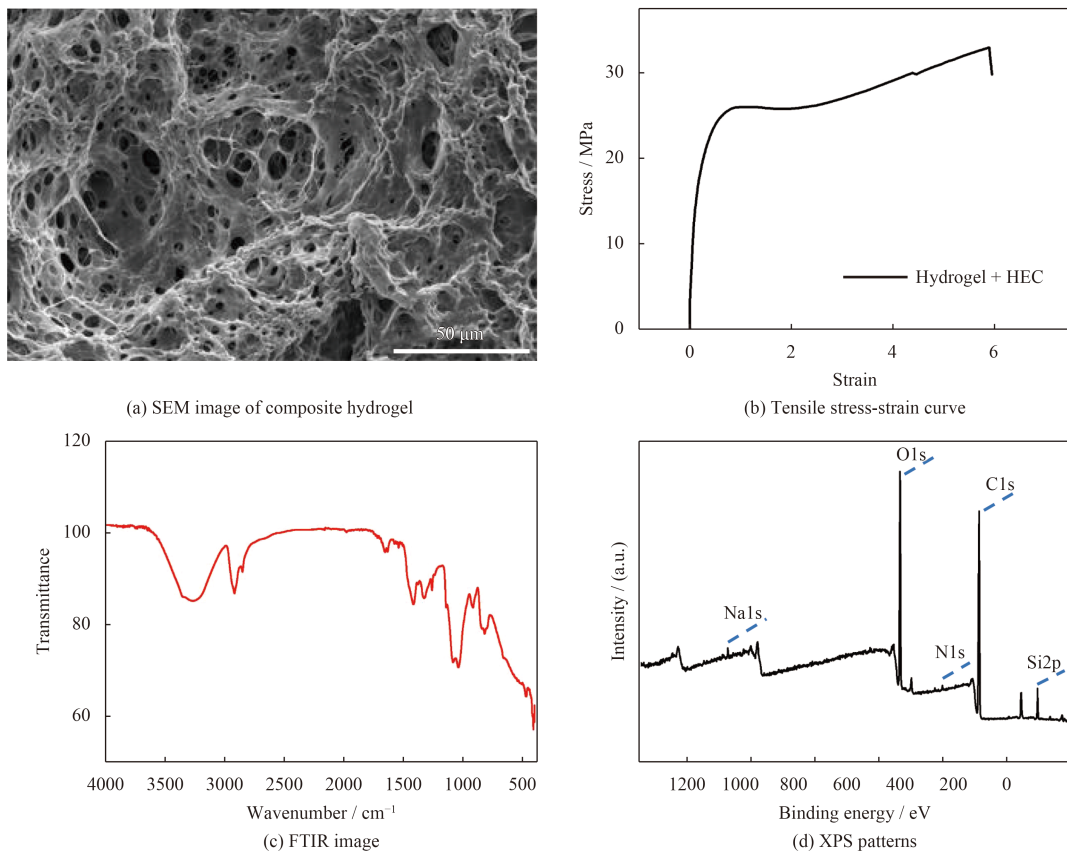


图2 复合水凝胶材料的表征

Fig.2 Characterization of the composite hydrogel

素、N 元素和 O 元素，测试的碳量子点掺杂水凝胶样品中还含有 Na 元素的信号，这主要是因为添加的蓝色碳点溶液内含有 Na 元素。

使用 SEM-EDS 对制备样品进行表征测试，样品是高温干燥的复合水凝胶试样，电子枪强度为 3.5 keV，检测信号累计时间 5 min。结果如图 3 所示，其中红色和绿色的信号分别代表 C 元素和 O 元素。它们是组成高分子链段的基础元素，图像中它们的分布同样品状态一直并且具有良好的分散性。Na 元素是添加的碳量子溶液中含有的特殊元素，与水凝胶的骨架无关，因此通过观测 Na 元素的均匀分散可以判断碳量子点在水凝胶基体内部的均匀分散性。通过上述分析可知成功制备多网络结构的复合水凝胶。

制备的复合水凝胶材料因设计了硼砂和甘油从而材料内部有硼砂和高分子链段以及甘油同高分子链段之间的动态交联键作用存在。它们在受拉过程中会发生断裂而吸收能量，而断口在接触后也能够通过动态键的重新结合从而使得材料恢复原样，使得复合水凝胶具备自修复能力。将材

料使用小刀切开形成断口后使其自然愈合，并观测愈合后的断口位置的图像如图 4(a) 左图所示。水凝胶修复之后断口紧密的结合，机械性能也实现了恢复，对自修复后的水凝胶机械性能进行重物 and 局部受力测试如图 4(b) 所示。自修复效率的计算可用以下公式：

$$R = \delta_1 / \delta_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 R 代表水凝胶的自修复效率， δ_0 和 δ_1 分别代表初始状态的水凝胶材料和自修复过程之后的材料的拉伸应力大小。

在不同媒介，包括大气下、水、正己烷以及石油醚中测试水凝胶的自修复过程并记录自修复效率随自修复时间的变化，结果如图 4(c) 所示。在空气环境下水凝胶材料的自修复效率最好，5 s 即可达到 50%，随着自修复时间的增加自修复效率逐渐增大并在 60 s 之后达到了稳定，自修复效率达到 93%。随着媒介极性的增加，材料的自修复性能逐渐下降，在正己烷中 5 s 的自修复效率为 37%，而 60 s 后自修复效率为 88%。在水下其

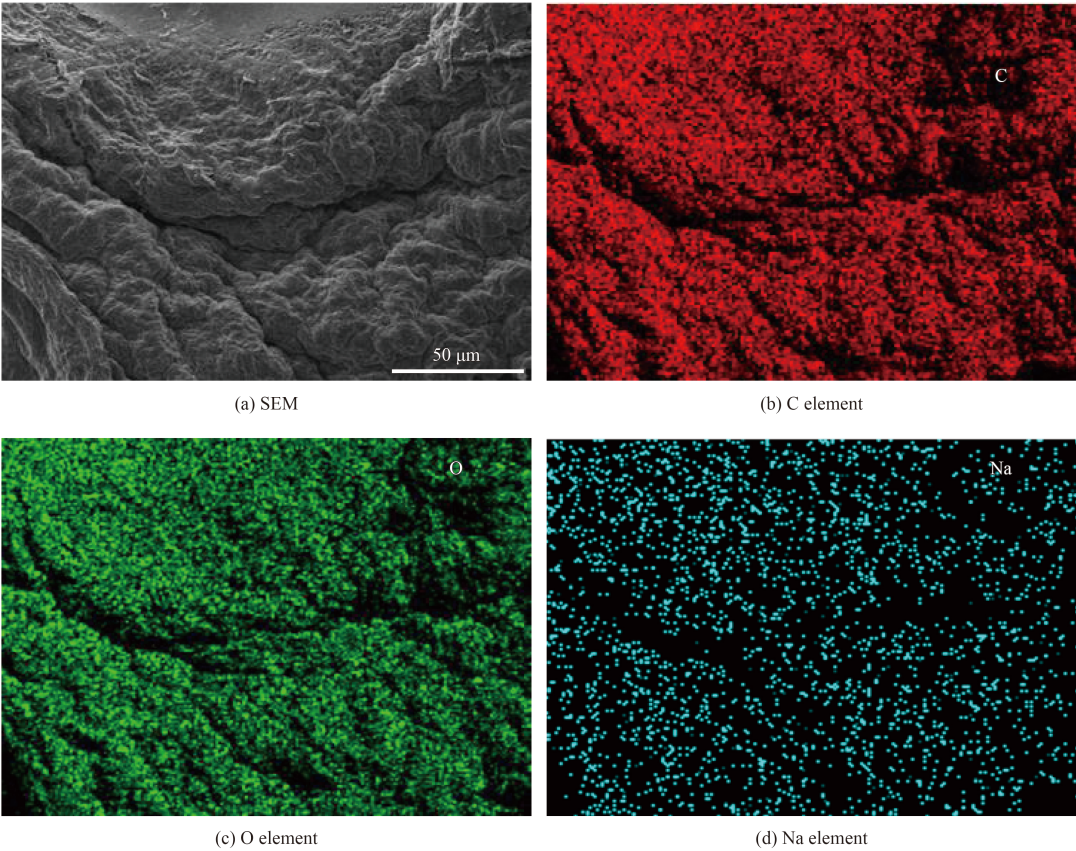


图 3 复合水凝胶的 EDS 图像

Fig.3 EDS maps of the composite hydrogel

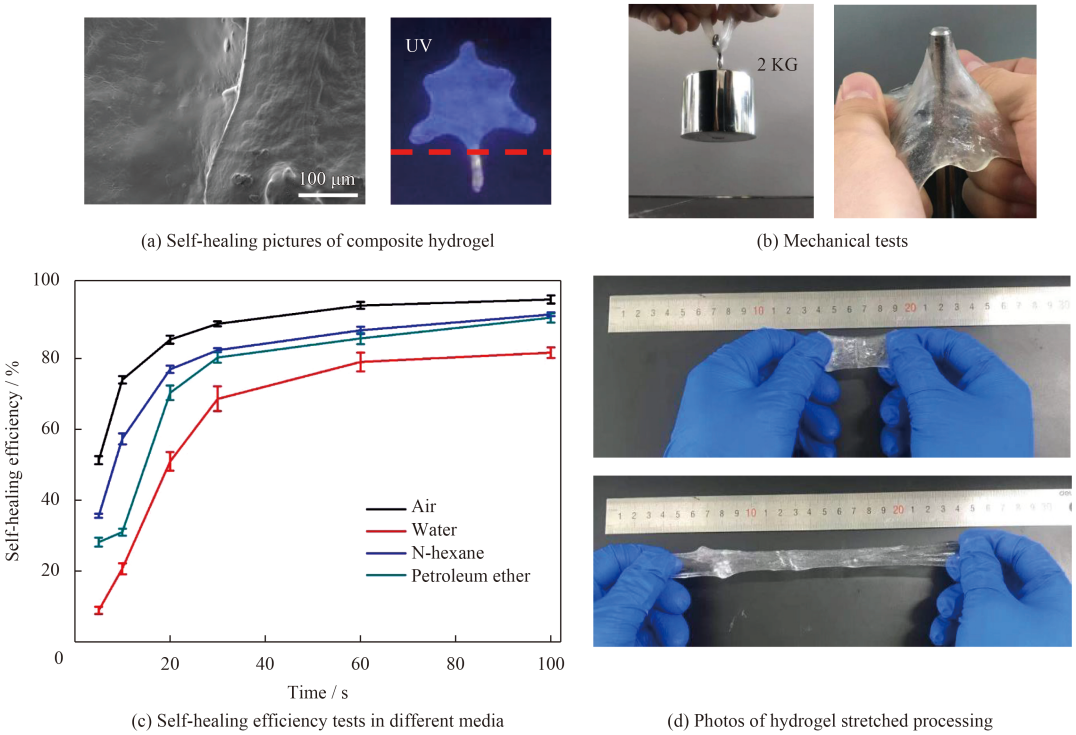


图 4 复合水凝胶的自愈合性能和机械性能测试

Fig.4 Self-healing and mechanical properties test of the composite hydrogel

自修复效率 5 s 为 9%，60 s 后也仅有 73%。水凝胶材料的自修复过程同环境密切相关，并且在液体中自修复性能会有衰弱，主要源于水凝胶材料是一种高含水量材料，会同所处环境液体介质间发生交互从而导致材料性能发生改变。

复合水凝胶的多结构网络赋予了材料良好的变形能力，其可以实现较高的拉伸变形 (图 4(d))，最高可达 600%。羟乙基纤维素对多网络结构起到了增塑作用，提高了材料的机械强度并使得水凝胶的断裂失效大多发生在拉伸施力部位而非中间的伸长段，0.5 cm 厚度的材料即可承受 2 kg 砝码的重量，具有很好的强度 (图 4(b))。值得一提的是，使用添加 HEC 获得的水凝胶材料保湿性能更好 (图 S3)，TGA 结果也佐证了 HEC 的存在能够有效调控体系性质 (图 S2)，100~300 ℃ 区间内的质量衰减速率降低。均匀分散在材料内部的碳量子点则赋予了水凝胶光致发光性能，在紫外灯的照射下，水凝胶材料可以呈现荧光色。图 4(a) 中右图所示是掺杂蓝色/黄色碳量子点 (蓝色/黄色荧光) 的水凝胶材料构成的小树，其中树干 (红色框选区下方) 是呈黄色荧光的水凝胶，两种异色水凝胶材料通过自修复过程紧密结合构成新的样品

(图 S1)。复合水凝胶的荧光效应赋予了其独特的检测能力，前期的探索中已经证实可以检测水凝胶材料的荧光强度变化实现对水凝胶表面受力大小的监控。为此，文中研究设计制备出了一种基于仿壁虎结构的能够黏附在多种表面的压强检测器，并使用检测器对水压强度大小进行了检测。同时发现了水凝胶的拉伸变形率和其荧光强度间也具有相关性。

2.2 基于荧光水凝胶的功能表面

壁虎因其脚掌独特的强黏附、易脱附和自清洁能力而受到广泛研究^[20-21]，且其黏附作用不受接触面材料种类的限制。它的脚掌上有数十万长~110 μm，直径~5 μm 的刚毛^[22] (图 5(a) 红色虚线框上图)，它们同接触面间范德华力的合力是壁虎黏附能力的来源^[23]。通过光刻技术制备出具有长径比 1.2，直径为 10 μm 的多孔阵列硅模板。通过聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 注塑成型可以制备得到仿壁虎结构，如图 5(a) 红色虚线框中下图所示。制造模具，通过注塑 PDMS 材料成型构建出结合仿壁虎表面与荧光水凝胶材料的功能表面器件，制备产物的结构图和实物如图 5(a) 所示，其中水凝

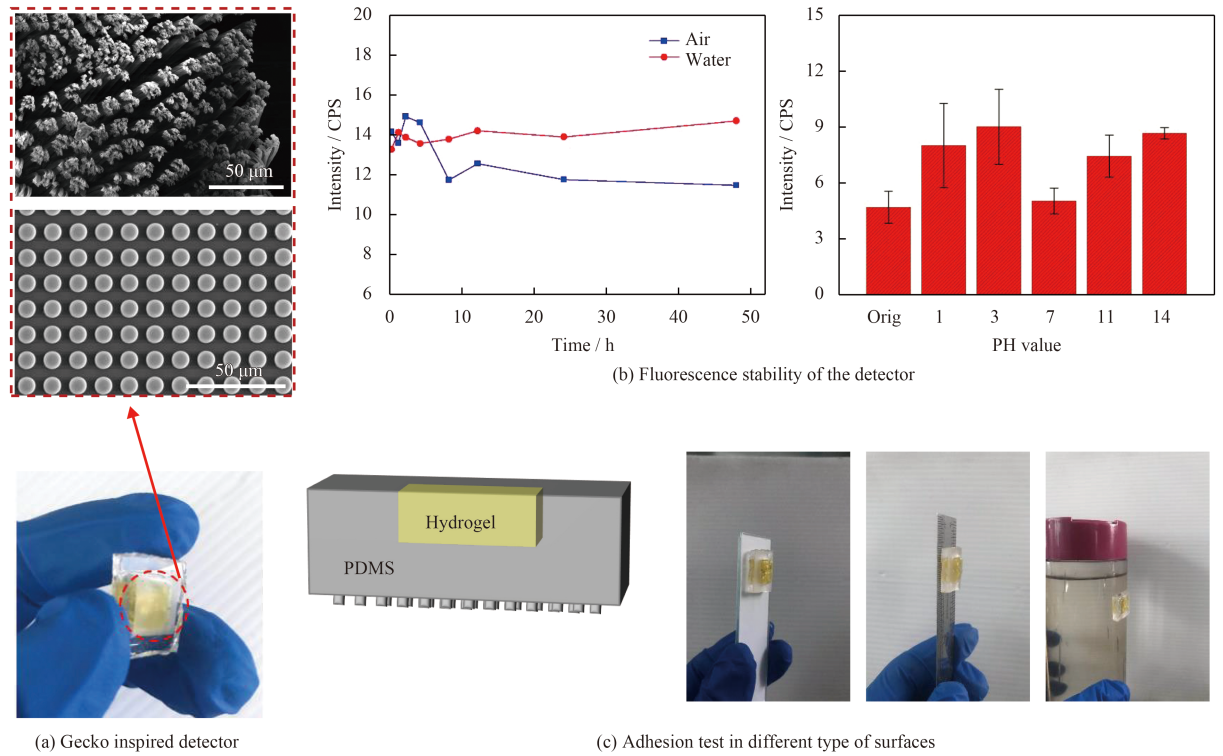


图 5 基于仿壁虎表面的功能器件及其稳定性测试
Fig.5 Gecko inspired functional device and its fluorescence stability test

胶被固定在 PDMS 器件的顶端位置, 仅露出一个接触面, 而仿壁虎结构表面则位于器件的底部。该器件能够通过底部的仿壁虎结构与不同性质的表面通过接触面之间的充分接触而提供优秀的黏附能力。选择不同材质的 3 种常用物品, 玻璃(无机非金属)、钢尺(金属表面)和塑料水杯(高分子塑料)作为黏附对象, 均实现了符合器件的牢固黏附。

探测器的荧光性能可以通过荧光光谱仪的固体样品测试附件进行测试。对制备的压强探测器的荧光性能稳定性进行初步的测试如图 5(b) 所示。将探测器置于空气和水中观察荧光强度随放置时间的变化。发现在空气中, 荧光强度在放置 48 h 之后仅下降了约 17%, 而在水中放置了 48 h 之后的荧光强度反而出现了约 10% 的上升。探测器具备稳定的荧光强度性能和长效性。进一步将探测器置于不同 pH 值的溶液中, Orig 是初始状态的探测器荧光强度(水凝胶初始浸泡于硼砂溶液中), 酸性溶液是由盐酸配制而碱性溶液是氢氧化钠溶液配制。试验结果证实, 探测器在多种 pH 值

溶液中都具有优秀的荧光强度和荧光性能稳定性。

将水凝胶样品制备成 5 cm×3 cm×0.5 cm 的标准条块状试样, 通过拉伸机进行拉伸并检测不同变形程度水凝胶样品的荧光强度数值, 研究荧光强度与材料的单轴拉伸状态下变形率之间的关系(如图 6(a))。测试了水凝胶变形率为 12.5%、25%、50%、75%、100% 时对应的荧光强度的数值, 发现随着水凝胶变形的增加, 其荧光强度逐渐增大。同初始状态相比, 变形率为 100% 时荧光强度提升了近 6 倍。该现象符合前期研究结果, 可以通过水凝胶体系变疏散而导致内部量子点相互之间的遮挡减少, 荧光作用提升进行解释^[19]。将上述测试获得的数据进行拟合如图 6(b) 所示, 得到的拟合结果为:

$$y = 0.65405 \exp(-x/0.52175) + 0.23965 \quad (2)$$

拟合结果 R^2 大于 99%, 说明数据之间具备良好的函数关系。因此通过对水凝胶的荧光强度进行测试可以获得水凝胶标准试样的伸长率大小信

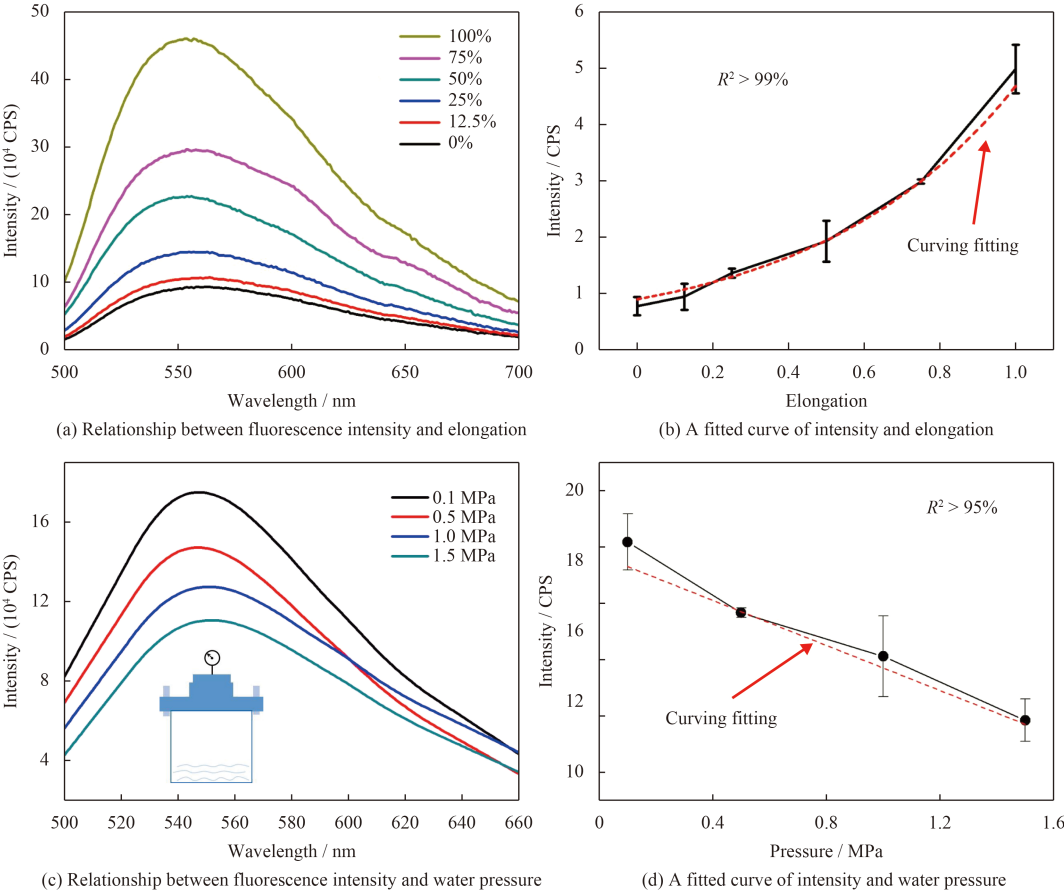


图 6 基于仿生器件的功能应用

Fig.6 Functional application of the bioinspired device

息。将该水凝胶样品制备成标准尺寸的器件并置于工程机械结构之中可以实现远程监控结构的轴向变形状况(单轴受拉作用监控)。

基于前期研究得知荧光水凝胶的荧光强度同其表面所受的压力大小具有负相关性,即随着所受压力的增大水凝胶的荧光强度会降低。因此可以推测荧光强度和其表面所受压强也具有负相关性。设计将制备的水凝胶器件用作压强探测器进行水压测试试验,通过实验室内的压力釜未探测器提供所需液下压强环境(如图 6(c) 所示),选择 0.5、1.0 和 1.5 MPa 的压力值,将压强探测器固定在釜内的液下环境中(使用去离子水)并在相应压力条件下放置 15 min。实验结果如图 6(c) 所示,随着液压的增大探测器的荧光强度呈现了相应的降低,规律和单一的水凝胶材料的荧光强度-压力大小关系一致。对水压测试结果进行函数拟合如图 6(d),拟合的结果为:

$$y = 17.7x - 4.0$$

(3)

其 R^2 值大于 95%,二者之间具有良好的线性关系。因此,通过远程检测探测器的荧光强度信号就可以实现对所处液体环境压强的探知。不仅如此,该探测器在多种 pH 值的液体环境中依旧能够保持荧光性能的稳定性。

2.3 功能表面的荧光稳定性探究

量子点溶液在离子溶液中荧光性能不稳定,甚至会发生淬灭而失去荧光效应。对探测器在不同离子溶液中的荧光性能进行测试,结果如图 7(a)(b) 所示。首先将制备的探测器置于浓度为 0.01 mol/L 的 Cu^{2+} 离子溶液中,初始的荧光强度为 17.7×10^5 ,在溶液中浸泡 10 min 后荧光强度显著下降,为 4.3×10^5 。而随着浸泡时间的增加,荧光强度却没有继续下降,反而在 20 min 时检测到了上升。不仅如此,随后的荧光检测强度虽有也

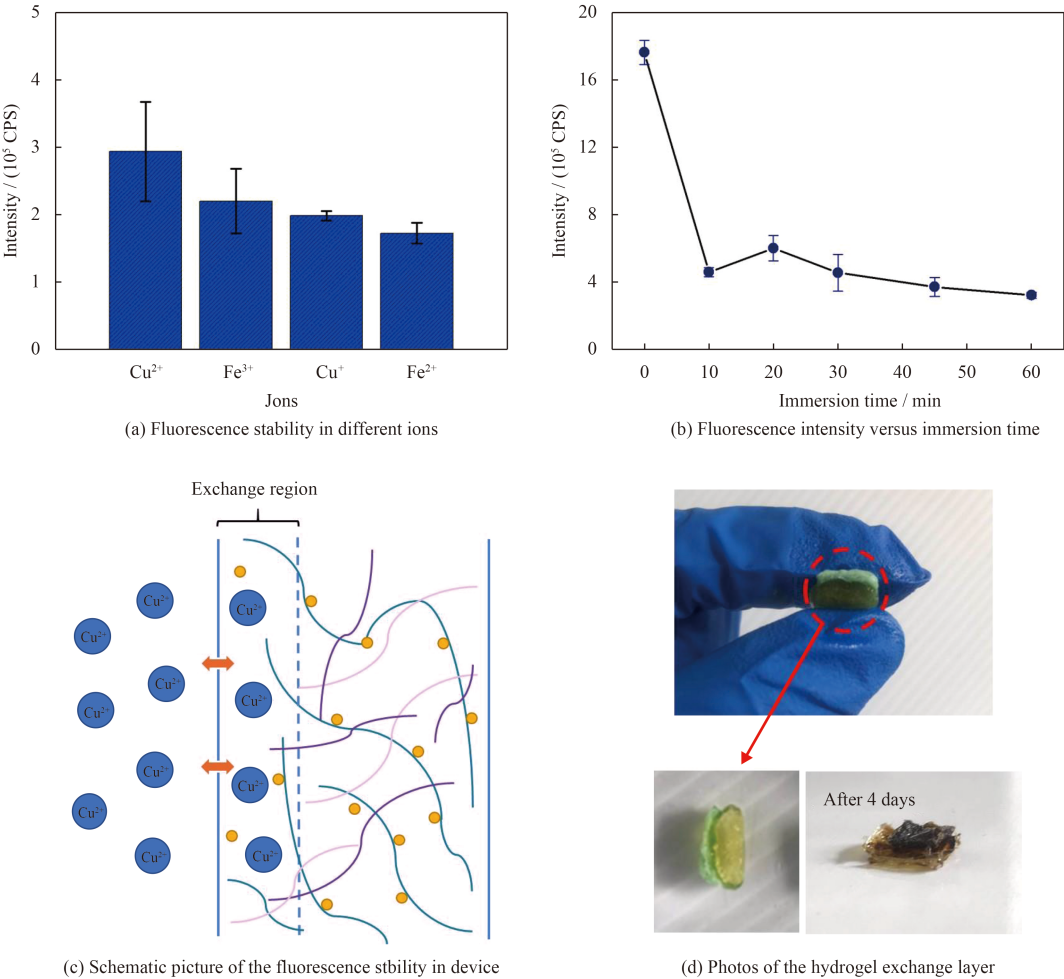


图 7 探测器荧光性能稳定性测试及分析

Fig.7 Fluorescence stability test and analysis of the detector

呈下降趋势,但数值较稳定,强度没有显著的骤降发生。同量子点溶液通常会出现2个数量级的衰减相比,该探测器能保持着较好的荧光信号强度,且在离子溶液中展现出优秀的荧光性能稳定性。

将探测器依次分别置于离子浓度均为0.01 mol/L含有 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{+} 和 Fe^{2+} 的溶液中,再每种溶液中都保持15 min后再取出测试。浸入 Cu^{2+} 溶液取出后的探测器荧光强度为 2.9×10^5 ,随后依次浸入相应溶液后的测试结果分别为, 2.2×10^5 、 1.9×10^5 和 1.7×10^5 。可以看出虽然荧光强度在下降,但是同长时间浸泡于单离子(Cu^{2+})测试实验的结果相似,荧光强度具有较好的稳定性且未发生超过一个数量级的下降。观测经过浸泡后的探测器中的水凝胶组件如图7(d)所示,水凝胶裸露在溶液中的表面因为同离子液体间的交互作用而发生了变性,大量的离子进入了水凝胶材料内部从而改变了材料的性质。放置4 d之后材料上下部分显著不同也佐证了其变化。正是这部分同离子液体交互部分的水凝胶中荧光性能改变直接导致了荧光强度在初始时期的显著衰减。而当交互层稳定之后,如图7(c),内部的水凝胶材料反而因为表面的“交换区域”的存在而得以保持其性能的稳定。表面的交换层成为自牺牲层而使得水凝胶的荧光强度长效稳定。

复合荧光水凝胶材料的拉伸伸长率和荧光强度具备良好的函数关系,拟合结果相关性大于99%,因此通过监控其荧光强度能够实现对其伸长状况的了解,这有望拓展其在结构器件变形中的应用。同时,通过集成仿壁虎表面获得了荧光性能稳定且耐离子液体环境的压强探测器器件,能够通过测试器件的荧光效率实现对液下压强的探测。

3 结 论

通过PVA、琼脂糖和壳聚糖成功制备出多网络结构水凝胶,通过添加羟乙基纤维素对体系增塑实现了机械强度的提升。其中多重氢键的存在赋予了体系优秀的拉伸变形能力,同时硼砂和甘油同主体结构之间的动态氢键赋予材料自修复性能,水凝胶能在空气中具有优异的自修复能力,拉伸强度在60s内可恢复94%。均匀分散的量子点赋予水凝胶材料优异的荧光性能,其荧光强度不因pH值而降低,同时在多种环境介质下保持自

修复性能。

水凝胶材料的荧光强度和其伸长率具有对应关系,通过检测荧光强度可以获得材料的变形率信息。进一步复合仿壁虎表面与荧光水凝胶材料可以制备得到能够黏附多种表面的压强探测器,该探测器能够实现监控液体压强的大小,并且能够在多种离子液体内部保持荧光性能强度稳定性和持久性。固定在探测器内的水凝胶材料因PDMS外层的保护减少了材料同外界的接触面,接触环境体系的表面能够与液相形成交换层/牺牲层从而保护内部结构性能的稳定。

利用水凝胶拉伸变形量和荧光强度的关系并通过结合仿生表面构建功能器件用于监控液下压强,扩展了荧光水凝胶在液下环境压强的检测、工程结构形变和失效监控方向的应用,并有望应用于非常规压裂裂缝监测、生物医学工程自愈合诊断等领域。

参考文献

- [1] LIU K S, JIANG L. Bio-inspired self-cleaning surfaces[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2012, 42(1): 231-263.
- [2] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired interfaces with super-wettability: from materials to chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(6): 1727-1748.
- [3] LIU X, CHU P K, DING C. Surface nano-functionalization of biomaterials[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, 70(3-6): 275-302.
- [4] RYU J H, MESSERSMITH P B, LEE H. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [5] 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.
- [6] YANG J, BAI R, SUO Z. Topological adhesion of wet materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): e1800671.
- [7] KING D R, SUN T L, HUANG Y, et al. Extremely tough composites from fabric reinforced polyampholyte hydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(6): 584-591.
- [8] FU J. Strong and tough hydrogels crosslinked by multi-functional polymer colloids[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(19): 1336-1350.
- [9] SUN J Y, ZHAO X, ILLEPERUMA W R, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [10] ZHANG Y S, KHADEMOSSEINI A. Advances in engineering hydrogels[J]. *Science*, 2017, 356(6337). DOI: 10.1126/

science.aaf3627.

- [11] ZHAO F, BAE J, ZHOU X, et al. Nanostructured functional hydrogels as an emerging platform for advanced energy technologies[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48): e1801796.
- [12] HAN D, FARINO C, YANG C, et al. Soft robotic manipulation and locomotion with a 3D printed electroactive hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(21): 17512-17518.
- [13] LE X X, LU W, ZHANG J W, et al. Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(5): 1801584.
- [14] YU A C, CHEN H, CHAN D, et al. Scalable manufacturing of biomimetic moldable hydrogels for industrial applications[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(50): 14255-14260.
- [15] WANG R, LI J Z, CHEN W, et al. A Biomimetic mussel-inspired ϵ -poly-L-lysine hydrogel with robust tissue-Anchor and anti-Infection capacity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8): 1604894.
- [16] 张依, 陈湧, 李晶晶, 等. 白光发射超分子水凝胶的构筑和发光性能研究[J]. *化学学报*, 2018, 76(8): 622-626.
- ZHANG Y, CHEN Y, LI J, et al. Construction and luminescent behavior of supramolecular hydrogel with white-light emission[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(8): 622-626 (in Chinese).
- [17] WENG G, THANNEERU S, HE J. Dynamic coordination of eu-iminodiacetate to control fluorochromic response of polymer hydrogels to multistimuli[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1706526.
- [18] XU Q, SU R, ZHONG J, et al. Synthesis of highly fluorescent yellow-green N-doped carbon nanorings for pH variation detection and bioimaging[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, 35(10): 1800276.
- [19] LI M, LI W, CAI W, et al. A self-healing hydrogel with pressure sensitive photoluminescence for remote force measurement and healing assessment[J]. *Materials Horizons*, 2019. DOI: 10.1039/C8MH01441H.
- [20] LI M, XU Q, WU X, et al. Tough reversible adhesion properties of a dry self-cleaning biomimetic surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(31): 26787-26794.
- [21] HANSEN R W, AUTUMN K. Evidence for self-cleaning in gecko setae[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(2): 385-389.
- [22] AUTUMN K, NIEWIAROWSKI P H, PUTHOFF J B. Gecko adhesion as a model system for integrative biology, interdisciplinary science, and bioinspired engineering[J]. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 2014, 45(1): 445-470.
- [23] AUTUMN K, SITTI M, LIANG Y A, et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(19): 12252-12256.