高韧温敏复合水凝胶仿生变色鱼

卢同庆, 孙丹琪, 王继堃, 杨孟, 王铁军*

西安交通大学机械强度与振动国家重点实验室, 航天航空学院工程力学系, 西安 710049

* E-mail: wangtj@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2018-05-31; 接受日期: 2018-07-27; 网络版发表日期: 2018-09-27

国家自然科学基金(批准号: 11772249, 11732012)和中国科协青年人才托举工程(编号: 2016QNRC001)资助项目

摘要 韧性水凝胶具有超大弹性变形、高韧性、高透光性、良好的生物相容性等优势, 在生物医疗、柔性电子、驱动传感、软机器等领域具有广泛应用前景. 本文针对海洋生物的变色功能进行仿生模拟, 合成了PAAM-Alginate韧性水凝胶和PNIPAM温敏水凝胶, 采用3D打印技术制作了仿生结构模具, 通过倒模制备了高韧温敏复合水凝胶仿生鱼. 制备的仿生鱼在常温下能与水体环境良好融合, 在外界温度升高时可改变自身透明度和颜色, 模拟海洋生物受外界刺激后的伪装行为. 另外, 该仿生鱼具有高韧性, 在受到弯曲、扭转、冲击及印压作用后仍能恢复初始形状, 无明显损伤. 本文设计的高韧温敏复合水凝胶在软体仿生领域极具潜力, 可为未来共融机器人的研发提供新思路.

关键词 韧性水凝胶, 温敏水凝胶, 软机器, 仿生, 变色

1 引言

水凝胶是通过化学或物理方式交联形成的三维高分子网络与水的集合体, 含水量高达80%~95%. 宏观上, 水凝胶表现为固体的特性, 能保持稳定的形状并在外力作用下产生很大的弹性变形; 微观上, 水凝胶内部的水分子可以自由扩散, 具有物质传输的功能和优异的生物相容性^[1]. 传统水凝胶(像豆腐、果冻等)的强度和韧性非常差, 无法作为工程承载材料. 20世纪60~80年代, 水凝胶具有两大成功的商业应用, 纸尿裤和隐形眼镜. 纸尿裤芯体中含有的水凝胶材料具有高吸水性, 能够吸收自身质量500倍的水分, 其无毒且廉价特性使其一经应用便广受欢迎. 隐形眼镜的镜片含水量可

高达60%, 柔软有弹性, 能够与角膜进行完美贴合, 其良好的透气性和生物相容性, 使佩戴者使用时无明显异物感. 但是由于其力学性能差, 水凝胶制作的隐形眼镜仍存在易损、使用寿命短等问题.

2003年, 双网络韧性水凝胶的出现彻底改变了这一局面, 其断裂韧性由豆腐的 10 J/m^2 量级提升到 1000 J/m^2 ^[2]. 2012年, Nature期刊报道的离子交联水凝胶的断裂韧性接近 10000 J/m^2 , 达到了天然橡胶的级别, 该凝胶在含有裂纹的条件下仍然可以被拉伸17倍而不会断裂^[3]. 以上两种水凝胶内部含有两种不同的聚合物网络, 即韧性的高交联度聚合物网络和脆性的低交联度聚合物网络(图1). 当韧性水凝胶受到机械载荷时, 脆性的聚合物网络发生断裂耗散能量, 使其具有

引用格式: 卢同庆, 孙丹琪, 王继堃, 等. 高韧温敏复合水凝胶仿生变色鱼. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1288–1294

Lu T Q, Sun D Q, Wang J K, et al. Hydrogel based biomimetic chameleon fish with super high toughness (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 1288–1294, doi: 10.1360/N092018-00177

图1 双网络韧性水凝胶示意图

超高的断裂韧性。

近年来,相继开发出各种各样的韧性水凝胶,比如温敏韧性水凝胶^[4~6]、电致响应韧性水凝胶^[7,8]、磁敏韧性水凝胶^[9~11]、韧性水凝胶纤维^[12,13]等。人们在短短几年内发展出上百种水凝胶的增韧方法。伴随着新型材料的出现,具有全新功能的水凝胶器件层出不穷,包括药物运输^[14~16]、组织修复^[17,18]、光/温/pH响应仿肌肉驱动器^[6,19,20]、仿皮肤传感器^[21~23]、透明扬声器^[19]、仿神经的通讯电缆^[24]、可拉伸触摸屏^[22,25]、可拉伸发光器件^[26,27]等。2013年*Science*期刊报道了由水凝胶作为电极、介电弹性体作为介电质的柔性透明离子扬声器,在水凝胶电极上加载电压时,其内部通过离子进行信息传导,将极性相反的离子汇聚在水凝胶与弹性体间的界面上,使介电弹性体薄膜产生不同频率的振动从而实现播放音乐的功能。该设计充分利用了韧性水凝胶的高透光性、离子导电性和可拉伸等优势^[19]。

海洋中生存着形态功能各异的软体生物。它们的软体组织变形大、功率密度比高,可以通过改变身体形状在复杂自然环境条件下高效运动。经过自然界数万年的自然选择,水下软体生物进化出了强大的伪装功能,可以通过感知外界环境变化来改变自身肤色模拟环境状态,从而躲避其他生物的捕食(图2)。韧性水凝胶具有的变形大、强度高、透光性好的特点,恰好与水生软体动物的生物特征相切合,能够很好地对其运动状态或变色行为进行模拟。2016年*Nature*期刊报道了全软式自主控制的章鱼机器人,与刚性材料构建

图2 海洋中章鱼和鱼类受环境刺激改变体色进行伪装(来自网络)

的传统机器人不同,基于水凝胶、电活性聚合物和弹性体构建的章鱼机器人具有高弹性、高透明度的物理特征,其八只触角由单元推进剂的分解驱动,能够完成多种运动模式的转换,很好地实现了对章鱼的触角运动行为的模拟^[28]。

本文拟开展模拟水下生物的变色功能研究,将温敏水凝胶的变色特性与双网络水凝胶的优良力学特性结合,设计并制备了韧性水凝胶与温敏水凝胶复合的水下生物仿生鱼。该仿生鱼具有优异的力学性能,同时可以有效地模拟水下软体生物受外界刺激后的变色伪装行为。

2 水凝胶制备及性能表征

2.1 韧性水凝胶的制备及力学特性

参照文献^[3]的制备步骤,由Sigma-Aldrich购买如下材料,且购买后未作二次处理直接使用:丙烯酰胺(AAM)、海藻酸钠(Alginate-Na)、N,N-二甲基丙烯酰胺(MBAA)、四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸铵(APS)、氯化钙(CaCl_2)。以上材料形成的溶液均由去离子水制备。合成步骤如下:

(1) 将AAM与Alginate-Na粉末在去离子水中溶解,溶液中水所占的重量比率为84%,AAM与Alginate-Na的重量比为6:1;

(2) 将0.0006倍AAM重量的MBAA加入溶液中作为PAAM的交联剂,将0.0017倍AAM重量的APS加入作为AAM交联的热引发剂,将0.0025倍AAM重量的TEMED加入作为AAM交联的加速剂;

(3) 将溶液充分混合, 静置至无明显气泡时倒入有机玻璃模具中, 封好放置2小时后即可成胶;

(4) 将形成的PAAM-Alginate凝胶脱模并浸泡于0.3 mol/L的CaCl₂溶液中, 经10小时后凝胶充分交联后取出。

通过拉伸实验, 测量制备出的PAAM-Alginate双网络韧性水凝胶的力学性能。将韧性水凝胶溶液倒入厚度为2 mm的模具中进行固化, 得到厚度均匀的水凝胶薄片, 然后对水凝胶薄片进行切割, 切割尺寸为50 mm×30 mm×2 mm。利用502胶水将矩形亚克力板粘在韧性水凝胶薄片的两端作为刚性夹头, 束缚住水凝胶试样在横向方向的变形, 如图3(a)所示。两刚性夹头间的有效试样尺寸为50 mm×5 mm×2 mm。将刚性夹头固定在拉伸机(岛津AGS-X, 日本)的两夹头上, 以10 mm/min的速率移动夹头。图3(b)是制备的韧性水凝胶的变形形貌, 最大可被拉伸到其原长的22倍, 断裂载荷约为20 N, 对应断裂的名义应力接近200 kPa。图3(c)是制备的韧性水凝胶的拉伸载荷-位移曲线。可见, 制备的凝胶具有超强力学性能, 这源于其内部特殊的双网络结构: 聚丙烯酰胺(PAAM)的长链网络具有高度的可拉伸性, 对双网络水凝胶进行拉伸时, 短链的海藻酸钙网络首先发生断裂并耗散能量, 而长链网络仍

保持弹性。

2.2 温敏水凝胶的制备及温敏特性

参照文献[5,6,29]的制备步骤, 由Sigma-Aldrich购买如下材料, 且购买后未作二次处理直接使用: N异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、N, N-二甲基丙烯酰胺(MBAA)、四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸铵(APS)。以上材料形成的溶液均由去离子水制备。合成步骤如下:

(1) 将NIPAM在去离子水中溶解, 溶液中水所占重量比率为90.1%;

(2) 将0.0067倍NIPAM重量的MBAA加入溶液中作为NIPAM的交联剂, 将0.0010倍NIPAM重量的APS加入作为NIPAM交联的热引发剂, 将0.00275倍NIPAM重量的TEMED加入作为NIPAM交联的加速剂;

(3) 将混合好的溶液倒入有机玻璃模具中, 将模具封好静置20分钟后即可成胶。

聚N异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)凝胶具有温敏变色特性^[6], 可随温度改变产生可逆相变反应。当环境温度在相转变温度以下时, 凝胶中的PNIPAM分子完全溶于水, 材料表现呈无色透明状态; 当环境温度升高至相转变温度以上时, PNIPAM从水中析出, 呈白色乳

图3 韧性水凝胶拉伸实验. (a) 试样固定于拉伸机; (b) 试样被拉伸到原长的22倍; (c) 拉伸载荷-位移曲线

液状, 材料表面呈白色不透明状态。

如图4所示, 将完全固化的PNIPAM凝胶薄膜置于室温(20℃)环境中, PNIPAM呈完全透明状态, 底部的彩色图案清晰可见; 将水加热至35℃, 即接近相转变温度时, 凝胶从表层至内部迅速从透明状态转变为半透明状态, 其转变速度取决于环境温度的热传导率; 继续升高温度, PNIPAM凝胶完全转变为白色不透明状态; 若将PNIPAM凝胶取出置于室温环境中, 其可从白色不透明状态转变回无色透明状态, 在热传导率相同的条件下, 逆转变速度低于升温时的转变速度。

3 高韧温敏仿生变色鱼的设计与制备

将PAAM-Alginate双网络韧性水凝胶作为基体材料, 以保证仿生鱼的高强度和高弹性。将PNIPAM温敏水凝胶作为变色的功能材料。在凝胶固化过程中, 两种水凝胶界面形成自然黏合, 形成高韧性温敏水凝胶复合结构。具体制作过程如下:

首先, 根据自然界中真实鱼类的形态特征, 利用绘图软件(Autodesk Inventor Professional 2015)绘制三维立体仿生鱼模型(图5(a)), 尺寸为134×95×20 mm, 并将该模型保存为3D打印机可识别的stl格式。然后, 将模型文件导入3D打印机(Object350 Connex3)中, 选用打印机自带材料vero yellow光固化树脂打印模具, 打印精度为100 μm, 打印完成后去除模具表面的支撑材料即可得到所需的模型(图5(b))。由于vero yellow光固化树脂具有很强的亲水性, 其表面易与水凝胶材料发生黏合, 因此, 我们在模具表面喷涂疏水材料, 使其表面形成疏水薄层。

用刀片将固化好的PNIPAM水凝胶切割成大小为

图4 温敏水凝胶随着温度的升高逐渐由透明变为白色

8 mm×40 mm×2 mm的条纹, 并采用模具拓印方式切割制作出厚度为2 mm, 直径不等的PNIPAM圆片, 放置于仿生鱼模具内表面, 制备高韧性温敏水凝胶复合仿生鱼的变色表层。将AAM-Alginate溶液倒入模具中, 淹没PNIPAM纹样直至填满整个模具, 制备高韧性温敏水凝胶复合结构的韧性基体。两种水凝胶的界面无需特殊处理就能保证较高的黏结强度。由于模具端面开口部分面积较大, 在封模时需注意将亚克力盖板倾斜, 缓缓从模具一侧盖放, 以防止水凝胶表面接触空气产生气泡, 影响固化表面形态。

由于作为基体的PAAM-Alginate水凝胶具有较高的力学强度, 脱模时复合凝胶仿生鱼就能够轻易取出, 而不会出现材料过脆导致脱模时破裂的情况。将固化后的凝胶复合鱼泡在0.3 mol/L的CaCl₂溶液中进行充分的离子交联, 就完成了整体高韧性温敏水凝胶复合仿生鱼的制备。在整个制作过程中, PNIPAM纹样为人工设计并贴合, 因此变色鱼身表面的图案具有高度的可设计性。我们设计了不同图案的水凝胶复合仿生鱼及仿生乌贼。

4 结果及讨论

4.1 高韧温敏水凝胶仿生鱼/乌贼的变色特性

将制作的高韧温敏水凝胶仿生鱼/乌贼置于室温

图5 高韧温敏水凝胶仿生鱼结构。(a) 结构示意图; (b) 3D打印制作的模具

(约20℃)状态的水中, PAAM-Alginate韧性水凝胶与PNIPAM水凝胶皆为透明状态, 故制作的鱼/乌贼在水中几乎完全隐形(图6(a), 6(c)). 通过水浴加热升高温度, 当接近相转变温度(35℃)时, 鱼/乌贼的白色纹样开始显现, 而AAM-Alginate韧性水凝胶对温度变化不敏感, 始终保持无色透明状态(图6(b), 6(d)). 当温度降至室温时, 鱼/乌贼身上的条纹逐渐变回无色透明状态, 整个鱼/乌贼重新隐没于水中. 温敏水凝胶的变色速率主要取决于加热介质的热传导率^[30], 将高韧温敏水凝胶仿生鱼/乌贼直接置于60℃水中时, PNIPAM纹样将迅速变色(视频S1). 将其置于20℃水中进行冷却, 需要1分钟左右完全恢复至透明状态, 可见降温时其恢复速度较慢.

4.2 高韧温敏水凝胶仿生鱼的韧性

在承受弯曲、扭转载荷作用时, 高韧温敏水凝胶仿生鱼发生超大变形而不会破坏, 如图7(a)和(b)所示. 将高韧温敏水凝胶仿生鱼置于平面工作台上, 用铁锤进行多次连续锤击后仍可恢复初始形状, 且表面无破裂或损坏痕迹(图7(c), 视频S2). 采用亚克力薄片对其进行压入测试, 鱼头和鱼尾部分在集中载荷作用下发生微小翘起, 卸载后载荷作用处仅留下极浅的压痕, 一段时间后即恢复原状(图7(d)).

4.3 高韧温敏水凝胶仿生鱼的拟态特性

下面验证高韧温敏水凝胶仿生鱼的拟态特性. 制备韧性水凝胶时, 我们在AAM-Alginate溶液中加入水

图6 高韧温敏水凝胶仿生鱼/乌贼的温敏变色效果. (a)、(c) 常温下仿生鱼/乌贼结构近乎透明, 在水中能见度低; (b)、(d) 温度升高, 温敏水凝胶由透明变为白色, 呈现出明显的纹理

图7 高韧温敏仿生鱼承受载荷. (a) 弯曲; (b) 扭曲; (c) 锤击; (d) 印压

溶性水彩颜料并进行充分混合, 再将经过染色处理的AAM-Alginate溶液倒入仿生鱼模具中进行固化. 由于常温状态下PNIPAM温敏水凝胶为无色透明状态, 染色后的AAM-Alginate水凝胶为有色不透明状态, 因此, 制备的鱼整体上表现为AAM-Alginate韧性水凝胶的颜色, PNIPAM纹样在常温下不可见. 将处理后得到的变色鱼放入设计好的环境中, 升高温度至相变温度, 温敏水凝胶变为白色, 设计好的纹样清晰地从鱼身表面显现出来, 与背景环境较好地融为一体, 从而实现了

图8 不同温敏仿生鱼的拟态效果. (a)~(d) 室温下的温敏仿生鱼; (e)~(h) 高温下的温敏仿生鱼

变色鱼的伪装效果, 可以较好地模拟海洋生物的拟态行为, 如图8所示.

5 结论与展望

本文制备了PAAM-Alginate双网络韧性水凝胶和PNIPAM温敏水凝胶, 利用韧性水凝胶的高韧性和温敏凝胶随外界温度变化改变自身透明度及颜色的特性, 制作了仿生变色鱼来模拟海洋生物在受外界刺激后的伪装行为. 在弯曲及扭转作用下, 制作的仿生鱼

可发生超大变形, 且结构完整; 在冲击、压入等作用后, 制作的仿生鱼仍可恢复原状, 表现出很好的弹性; 在环境温度升高后, 制备的仿生鱼由透明变为白色, 显现出设计的表面花纹, 可实现拟态伪装功能.

本文设计并制备的高韧温敏复合水凝胶仿生鱼具有超大弹性变形、变色、高强度、高韧性等优势, 为未来水下软体仿生机器人研究提供了新思路. 另一方面, 仿照动物的骨骼、肌肉、神经的组合方式, 将可变形、变色、传输信号的智能水凝胶与刚性结构相结合, 在未来软/硬共融机器人领域将具有广阔的应用前景.

补充材料

本文的补充材料见网络版techcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Buwalda S J, Boere K W M, Dijkstra P J, et al. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *J Control Release*, 2014, 190: 254–273
- 2 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158
- 3 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489: 133–136
- 4 Fei R, George J T, Park J, et al. Thermoresponsive nanocomposite double network hydrogels. *Soft Matter*, 2011, 8: 481–487
- 5 Bakarich S E, Gorkin R, in het Panhuis M, et al. 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1211–1217
- 6 Zheng W J, An N, Yang J H, et al. Tough Al-alginate/Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hydrogel with Tunable LCST for Soft Robotics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1758–1764
- 7 Tanaka T, Nishio I, Sun S T, et al. Collapse of gels in an electric field. *Science*, 1973, 218: 467–469
- 8 Osada Y, Okuzaki H, Hori H. A polymer gel with electrically driven motility. *Nature*, 1992, 355: 242–244
- 9 Haider H, Yang C H, Zheng W J, et al. Exceptionally tough and notch-insensitive magnetic hydrogels. *Soft Matter*, 2015, 11: 8253–8261
- 10 Tang J, Li C, Li H, et al. Phase-separation induced extraordinary toughening of magnetic hydrogels. *J Appl Phys*, 2018, 123: 185105
- 11 Tang J, Tong Z, Xia Y, et al. Super tough magnetic hydrogels for remotely triggered shape morphing. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 2713–2722
- 12 Lin S, Cao C, Wang Q, et al. Design of stiff, tough and stretchy hydrogel composites via nanoscale hybrid crosslinking and macroscale fiber reinforcement. *Soft Matter*, 2014, 10: 7519–7527
- 13 Le F P, Yao X, Liu Q, et al. Wearable and washable conductors for active textiles. *Acs Appl Mater Inter*, 2017, 25542–25552
- 14 Hoffman A S. Hydrogels for biomedical applications. *Ann NY Acad Sci*, 2001, 944: 62–73
- 15 Liu J, Yan P, Zhang S, et al. Triggerable tough hydrogels for gastric resident dosage forms. *Nat Commun*, 2017, 8: 124
- 16 Zhang Y, Tao L, Li S, et al. Synthesis of multiresponsive and dynamic chitosan-based hydrogels for controlled release of bioactive molecules. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2894–2901
- 17 Lee K Y, Mooney D J. Hydrogels for tissue engineering. *Chem Rev*, 2001, 101: 1869–1880
- 18 Li J, Celiz A D, Yang J, et al. Tough adhesives for diverse wet surfaces. *Science*, 2017, 357: 378–381
- 19 Keplinger C, Sun J Y, Foo C C, et al. Stretchable, transparent, ionic conductors. *Science*, 2013, 341: 984–987
- 20 Razal J M, Wallace G G, Spinks G M, et al. A pH-sensitive, strong double-network hydrogel: Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylates-poly(acrylic acid). *J Polym Sci Pol Phys*, 2012, 50: 423–430

- 21 Sun J Y, Keplinger C, Whitesides G M, et al. Ionic skin. *Adv Mater*, 2015, 26: 7608–7614
- 22 Sarwar M S, Dobashi Y, Preston C, et al. Bend, stretch, and touch: Locating a finger on an actively deformed transparent sensor array. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602200
- 23 Lei Z, Wang Q, Sun S, et al. A bioinspired mineral hydrogel as a self-healable, mechanically adaptable ionic skin for highly sensitive pressure sensing. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700321
- 24 Yang C H, Chen B, Lu J J, et al. Ionic cable. *Extreme Mech Lett*, 2015, 3: 59–65
- 25 Kim C C, Lee H H, Oh K H, et al. Highly stretchable, transparent ionic touch panel. *Science*, 2016, 353: 682–687
- 26 Yang C H, Chen B, Zhou J, et al. Electroluminescence of giant stretchability. *Adv Mater*, 2015, 28: 4480–4484
- 27 Larson C, Peele B, Li S, et al. Highly stretchable electroluminescent skin for optical signaling and tactile sensing. *Science*, 2016, 351: 1071–1074
- 28 Wehner M, Truby R L, Fitzgerald D J, et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots. *Nature*, 2016, 536: 451–455
- 29 Wu J, Lin Y, Sun J. Anisotropic volume change of poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with an aligned dual-network microstructure. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17449–17451
- 30 Zrinyi M, Szilágyi A, Filipcsei G, et al. Smart gel-glass based on the responsive properties of polymer gels. *Polym Adv Technol*, 2010, 12: 501–505

Hydrogel based biomimetic chameleon fish with super high toughness

LU TongQing, SUN DanQi, WANG JiKun, YANG Meng & WANG TieJun

State Key Lab for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Department of Engineering Mechanics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Tough hydrogels have unique attributes of high compliance, high toughness, high transparency and excellent biocompatibility. Tough hydrogels have been widely used in the fields of medical devices, flexible electronics, actuators, sensors and soft robotics. This work aims to mimic the function of color change of marine life with extremely soft tissues. PAAM-Alginate tough hydrogel and PNIPAM temperature sensitive hydrogel are synthesized. The composite structures with the two hydrogels are fabricated by 3D printing technique. The designed structure engages with the underwater environment very well and changes color subject to a temperature change. The structure has extremely high toughness and recovers without damage after bending, torsion, impact and indentation. The designed hydrogel composite structure offers new potential to mimic the soft marine livings in the future.

tough hydrogel, temperature sensitive hydrogel, soft robotics, biomimetic, color change

doi: [10.1360/N092018-00177](https://doi.org/10.1360/N092018-00177)