

原位法制备聚乙二醇/聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)荧光水凝胶

杨羽歆¹, 周祥富¹, 郑丹丹¹, 许一婷^{1,2}, 曾碧榕^{1,2}, 陈国荣^{1,2},
罗伟昂^{1,2}, 袁丛辉^{1,2}, 戴李宗^{1,2}

(1. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:在丙烯酰胺和丙烯酸共聚交联网络中掺入线型聚乙二醇(PEG)形成半互穿聚合物网络结构以提高水凝胶的力学性能,同时引入柠檬酸(CA)和乙二胺(EDA)原位反应形成非共轭型荧光聚合物点(NCPD),一步制备了具有高回弹性的聚乙二醇/聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)PEG/P(AM-co-AA)荧光水凝胶。该水凝胶具有良好的力学强度、韧性,高荧光强度和荧光均一性,且光致发光具有金属离子敏感性。拉伸测试结果表明,PEG/P(AM-co-AA)荧光水凝胶的断裂强度达到~192.2 kPa,拉伸4倍后仍可以恢复到初始状态。光致发光研究结果表明,水凝胶在365 nm的波长激发下,可以发出明亮的蓝色荧光(发射波长434~467 nm)。荧光性能具有强Fe³⁺敏感性,猝灭效率可达99%。该荧光水凝胶在柔性电子器件和生物传感等领域具有潜在应用。

关键词:水凝胶;高回弹性;荧光;原位法;离子响应

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)06-000

荧光水凝胶是一类由荧光物质和水凝胶结合而形成的具有荧光效应的复合物。与干燥固体或是液态溶液形式的荧光材料不同,荧光水凝胶以高含水的溶胀体形式存在,兼具固态和液态性质。例如,荧光水凝胶良好的发光效应、柔软、可弯曲性使其在传感器^[1,2]、柔性显示屏^[3]等方面具有潜在应用;荧光水凝胶具有良好的组织柔软性及生物相容性,与体内细胞的非特异性免疫作用可降到最低,在生物成像诊断中应用前景广阔^[4];荧光水凝胶还可以进一步进行功能修饰,制备具有刺激响应性的荧光材料^[5]。近年来,有机染料^[6,7]、荧光蛋白^[8,9]、镧系发光元素^[10-13]、量子点^[14,15]和碳点^[12,16-18]等都已经成功被引入水凝胶基体中,极大丰富了荧光水凝胶的类型,拓宽了荧光水凝胶的应用。

荧光水凝胶的合成主要有自组装法、化学合成法、封装法及原位聚合法等几种方式^[19]。其中,原位聚合法是将合成水凝胶的单体与合成荧光物质

的单体混合,在水凝胶形成交联网络的同时生成荧光物质,操作过程简单,适合量化制备荧光水凝胶。Tsou等^[20]通过生物相容性聚合物前体的原位交联,成功开发了一种无掺杂剂的光致发光水凝胶。通过原位聚合法合成的荧光水凝胶不含掺杂剂,避免了荧光剂不均匀分散引起的发光不均匀的问题。此外,这种合成方法非常方便并且节省时间。

由于交联方式单一、含水量高、聚合物交联网络分布不均匀等原因,传统水凝胶的力学性能较差。近年来,具有高力学性能的纳米复合(NC)水凝胶^[21]、双网络(DN)水凝胶^[22]、拓扑凝胶^[23]和半互穿聚合物网络(SIPN)水凝胶^[24]等相继出现。其中,半互穿聚合物网络(SIPN)是指在构成互穿网络(IPN)的2种聚合物中,仅有一种聚合物是交联的,另一种聚合物是线型非交联的,2种聚合物之间会产生非共价相互作用^[25]。通过这种方式形成的SIPN结构通常表现出优于单独的2种单一网络的

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0117

收稿日期:2021-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52033008,52173045);福建省自然科学基金资助项目(2020J06005);厦门大学校长基金(20720210039)

通讯联系人:袁丛辉,主要从事智能水凝胶、聚合物/无机材料表界面设计研究, E-mail: yuanch@xmu.edu.cn;

戴李宗,主要从事固体表(界)面聚合物可控构筑与功能化、有机/无机杂化聚合物与高性能涂层材料、防火阻燃材料、导电高分子及粘合剂等研究, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

性能^[26, 27]。

本文以丙烯酰胺和丙烯酸共聚交联网络作为基础, 掺入线型聚乙二醇(PEG)形成半互穿聚合物网络结构以提高水凝胶的力学性能, 同时在水凝胶网络中引入柠檬酸(CA)和乙二胺(EDA)。在水凝胶网络形成的同时, CA和EDA在水凝胶内部生成荧光聚合物点^[28], 一步制备荧光水凝胶。通过这种方法得到的水凝胶具有良好的韧性、回弹性, 以及良好的发光强度、荧光均一性和金属离子敏感性。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酰胺(AM, 99.0%)、丙烯酸(AA, > 99%)、柠檬酸(CA, $\geq 99.5\%$)和乙二胺(EDA, $\geq 99.5\%$): 购自阿拉丁; 聚乙二醇(PEG, $M_w = 2000$)、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃、ZnCl₂、FeCl₃、CuCl₂、CoCl₃和CrCl₃: 购自国药集团; 过硫酸钾(KPS): 购自百灵威。所有实验试剂为分析纯, 未经进一步纯化直接使用。实验用水为超纯水。

1.2 荧光水凝胶的制备

将AM, AA, KPS, CA和EDA溶于4 mL超纯水中。超声辅助将PEG溶解在上述溶液中, 然后加入交联剂MBA并使其完全溶解。混合溶液在转速为8000 r/min的离心机上离心5 min除去气泡。将透明的前体溶液倒入模具中, 在60 °C反应6 h, 得到PEG/P(AM-co-AA)水凝胶。不同水凝胶的原料添加量如Tab.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析: 将水凝胶样品烘干并研磨成粉末, 采用衰减全反射(ATR)模式, 利用红外光谱仪-is10测试水凝胶的红外吸收光谱。测试范围为600~4000 cm⁻¹。

1.3.2 拉伸性能测试: 将水凝胶样品制成10 mm × 4 mm × 50 mm样条, 用于单轴拉伸试验。室温下采

用电子万能实验机AGS-X以100 mm/min的拉伸速度测试水凝胶的拉伸性能。拉伸应变(ε)为伸长率, $\varepsilon = \Delta l / l_0$, 式中: Δl 为水凝胶的伸长长度; l_0 为水凝胶的初始长度。拉应力(σ)定义为 $\sigma = F / A_0$, 式中: F 为负载力; A_0 为原始试样横截面积。

1.3.3 流变性能测试: 使用流变仪(Anton Paar, MCR 302)测量水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')随频率和温度的变化。所用夹具为25 mm平板(P-P), 间隙为1 mm, 实验过程中用硅油密封夹具边缘样品以减少水分的挥发。频率扫描时, 温度为25 °C、应变为0.5%、扫描范围为0.1~100 rad/s; 温度扫描时, 频率为 2π rad/s(1 Hz)、应变为0.5%、扫描范围为25~80 °C。

1.3.4 加载-卸载测试: 将水凝胶制成10 mm × 2 mm × 30 mm样条, 以进行加载-卸载测试。测试是在室温, 空气中, 使用微小拉力仪(Microtester 5848)以拉伸速度为10 mm/min进行。对水凝胶加载不同的应变(100%, 200%和300%), 然后卸载至0, 每个循环之间不停顿。

水凝胶的回弹性可通过式(1)计算^[29]

$$R = \int \text{unloading } \sigma d\varepsilon / \int \text{loading } \sigma d\varepsilon \quad (1)$$

式中: $\int \text{unloading } \sigma d\varepsilon$ ——卸载曲线下的面积; $\int \text{loading } \sigma d\varepsilon$ ——加载曲线下的面积。

水凝胶在加载-卸载过程中耗散的能量可以通过式(2)计算

$$\Delta U_i = \int \text{loading } \sigma d\varepsilon - \int \text{unloading } \sigma d\varepsilon \quad (2)$$

1.3.5 荧光光谱测试: 通过FLS 920荧光光谱仪测试荧光水凝胶样品的荧光发射光谱和荧光激发光谱, 狭缝宽度(λ)为0.5 nm。通过FLS 980荧光光谱仪测试荧光水凝胶样品的荧光衰减曲线, 采用Origin软件拟合计算水凝胶的荧光寿命。

1.3.6 荧光金属离子敏感性测试: 将制备的水凝胶薄片分别浸入5 mmol/L的KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃, CuCl₂, CoCl₃和CrCl₃溶液中, 测试水凝胶样品的荧光发射光谱并比较发光强度。

Tab. 1 Feeding ratios for PEG/P(AM-co-AA) hydrogels

Name	$m(\text{AM})/\text{g}$	$V(\text{AA})/\text{mL}$	$m(\text{PEG})/\text{g}$	$m(\text{KPS})/\text{g}$	$m(\text{CA})/\text{g}$	$V(\text{EDA})/\mu\text{L}$	$m(\text{MBA})/\text{g}$
Gel-PEG _{0.5}	1	1	0.5	0.01	0	0	0.005
Gel-CE-PEG ₀	1	1	0	0.01	0.38	133	0.005
Gel-CE-PEG _{0.5}	1	1	0.5	0.01	0.38	133	0.005
Gel-CE-PEG _{1.0}	1	1	1.0	0.01	0.38	133	0.005

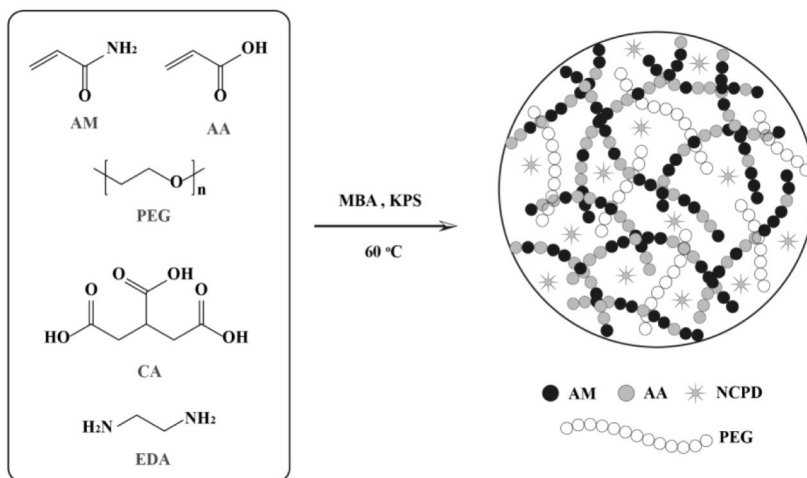


Fig. 1 Synthetic process of PEG/P(AM-co-AA) hydrogels

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的制备原理与结构表征

Fig.1 是水凝胶的形成过程。AM 和 AA 在交联剂 MBA 的作用下形成交联网络结构, 构成水凝胶的基础网络框架。线型 PEG 贯穿于交联网络中, 与 P(AM-co-AA) 聚合物网络之间形成氢键, 提高了水凝胶的力学性能; 而小分子 CA 和 EDA 均匀分布在凝胶网络中, 原位反应生成新的刚性分子结构。该结构阻碍了原有结构电子跃迁路径及官能团的振动, 促使材料吸收光能后振动弛豫及辐射跃迁的路径增加, 形成非共轭型荧光聚合物点 (NCPD)^[28]。

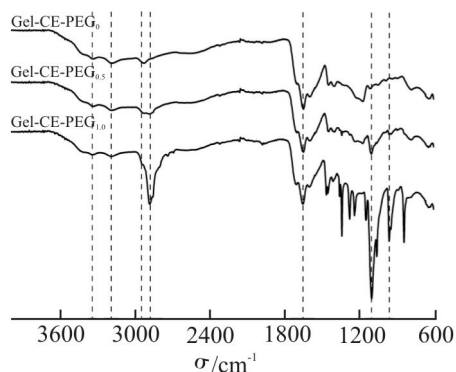


Fig. 2 FT-IR spectra of PEG/P(AM-co-AA) hydrogels

Fig.2 显示出了 3 种不同水凝胶的 FT-IR 图谱。3349 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 3196 cm^{-1} 为 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰, 2932 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 不对称伸缩振动峰, 2884 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰, 1651 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 以上 3 种水凝胶均有该特征峰。1103 cm^{-1} 为 PEG 的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 对称伸缩振动峰, 963 cm^{-1} 来自 PEG 的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 面内变形

振动峰。以 1651 cm^{-1} 处吸收峰为基准, 2884 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} 和 963 cm^{-1} 这 3 个位置的峰强随着 PEG/P(AM-co-AA) 荧光水凝胶中 PEG 含量的增加而增强^[30]。

2.2 力学性能

所制备的 PEG/P(AM-co-AA) 荧光水凝胶均具有良好的力学性能。Fig.3 比较了不同 PEG 含量对水凝胶力学性能的影响。可以看出, Gel-CE-PEG₀ 的拉伸强度 ($\sigma_{\max}$) 在 361% 应变下仅为 77.5 kPa。然而, Gel-CE-PEG_{0.5} 的 $\sigma_{\max}$ 可以达到 191.9 kPa, 几乎是 Gel-CE-PEG₀ 的 3 倍, 相应的极限伸长率 ($\varepsilon_{\max}$) 为 908%, 也远高于 Gel-CE-PEG₀。这是因为 PEG 链在拉伸过程中充当软链段, 在拉伸过程中, PEG 柔性链与 P(AM-co-AA) 交联网络的缠结和氢键相互作用减轻了力对 P(AM-co-AA) 交联网络的影响, 从而提高了水凝胶的力学性能。通过比较 Gel-CE-PEG_{0.5} 和 Gel-CE-PEG_{1.0}, 发现当掺入的 PEG 从 0.5 g 增加到 1.0 g 时, 水凝胶的力学性能下降, 最大应变从 908% 降至 563%, 相应应力也从 191.9 kPa 变为 114.0 kPa。

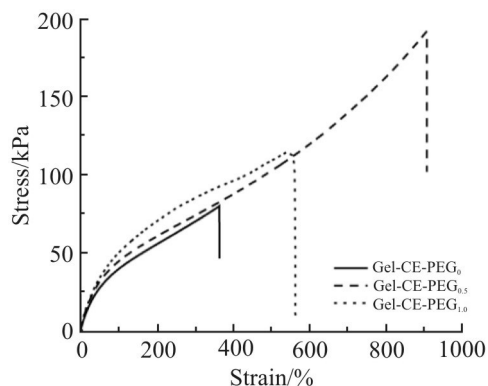


Fig. 3 Stress-strain curves of PEG/P(AM-co-AA) hydrogels

2.3 水凝胶流变行为

以 Gel-CE-PEG_{0.5} 水凝胶为例, 通过水凝胶在振荡模式下的流变行为探究其储能模量(G')和损耗模量(G'')的变化。Fig.4(a)显示了 Gel-CE-PEG_{0.5} 的 G' 和 G'' 在 0.01~100 rad/s 频率范围内的变化情况。在此频率范围内, 水凝胶的 G' 始终大于 G'' , 表明水

凝胶表现出良好的弹性。随着频率的增大, G' 和 G'' 之间的差异逐渐变大, 说明凝胶之间存在着可逆键, 凝胶内部存在动态交联^[31], 为 PEG 与 P(AM-co-AA) 之间的氢键及相互缠结作用。Fig.4(b)显示了 Gel-CE-PEG_{0.5} 的 G' 和 G'' 在 25~80 °C 温度范围内的变化情况。Gel-CE-PEG_{0.5} 在 25~80 °C 的温度范围内,

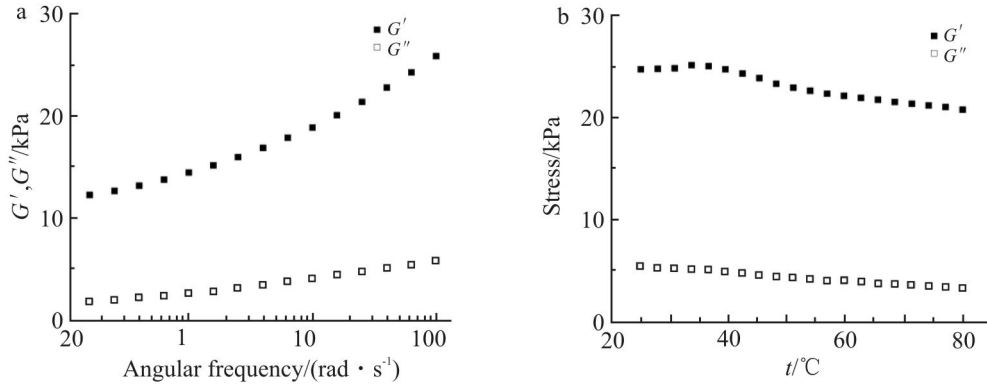


Fig. 4 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of Gel-CE-PEG_{0.5} with (a) frequency and (b) temperature sweeps frequency sweeps were performed at $\gamma = 0.5\%$, $T = 25$ °C; temperature sweeps were measured at $\gamma = 0.5\%$, $\omega = 2\pi$ rad/s

G' 始终大于 G'' ; 随着温度的升高, G' 略有降低, 表明水凝胶在较高温度时会变软, 但始终保持着凝胶状态。以上结果表明所制备的荧光水凝胶在高频率及较高温度下都能保持弹性固体形态。

2.4 弹性和韧性

水凝胶的回弹性 (Resilience)^[32] 是指在外力撤去后恢复到初始状态的能力。从 Fig.5(a) 和 Fig.5(b) 可以看出, Gel-CE-PEG_{0.5} 在延长到自身长度的 4 倍后依然可以恢复到原始长度, 证明 Gel-CE-PEG_{0.5} 具有良好的回弹性且拉伸和释放过程中凝胶仍有荧光效果。为了评估 PEG/P(AM-co-AA) 荧光水凝胶的回弹性和能量耗散^[33], 对水凝胶 Gel-CE-PEG_{0.5} 和 Gel-CE-PEG_{1.0} 进行加载-卸载循环实验, 得到 Gel-CE-PEG_{0.5} 和 Gel-CE-PEG_{1.0} 的加载-卸载循环曲线。从 Fig.5(c) 可以看出, Gel-CE-PEG_{0.5} 的加载和卸载曲线在 100%, 200% 和 300% 拉伸应变下几乎完全重叠和闭合。这是因为 Gel-CE-PEG_{0.5} 在拉伸过程中主要发生弹性变形^[34]。与 Gel-CE-PEG_{0.5} 相比, Gel-CE-PEG_{1.0} 有明显的滞后环 (Fig.5(d)), 表明 Gel-CE-PEG_{1.0} 在拉伸过程中发生不可逆形变。这可能是由于 PEG 增

加, PEG 与 P(AM-co-AA) 网络的相互作用增强, 变形引起网络摩擦导致能量损失。通过式 (1) 计算得出 Gel-CE-PEG_{0.5} 在 100%, 200% 和 300% 拉伸应变下的弹性分别为 89.2%, 93.3% 和 94.9%; 相对应 Gel-CE-PEG_{1.0} 分别为 78.7%, 81.3% 和 81.4%, 如 Fig.5(e) 所示。通过式 (2) 计算得出 Gel-CE-PEG_{0.5} 在 100%, 200% 和 300% 拉伸应变下的能量耗散分别为 2.51 kJ/m³, 4.60 kJ/m³ 和 6.62 kJ/m³; 相对应 Gel-CE-PEG_{1.0} 分别为 3.13 kJ/m³, 8.54 kJ/m³ 和 16.06 kJ/m³ (Fig.5(f))。

2.5 水凝胶的荧光性能

通过对荧光水凝胶的光学照片、荧光光谱及寿命的对比, 探究了水凝胶的荧光性质。Fig.6 为水凝胶在自然光和紫外光下的光学照片。在自然光下, 不含 PEG 的 Gel-CE-PEG₀ 水凝胶具有高透明度 (Fig.6(a))。引入 PEG 后, Gel-PEG_{0.5}, Gel-CE-PEG_{0.5} 和 Gel-CE-PEG_{1.0} 水凝胶变为白色不透明。从 Fig.6 (b) 中看出, 没有添加 CA 和 EDA 的 Gel-PEG_{0.5} 在紫外光照射下并无荧光; 而添加了 CA 和 EDA 的 Gel-CE-PEG₀, Gel-CE-PEG_{0.5} 和 Gel-CE-PEG_{1.0} 水凝胶在紫外光激发下均显示出亮蓝色荧光。

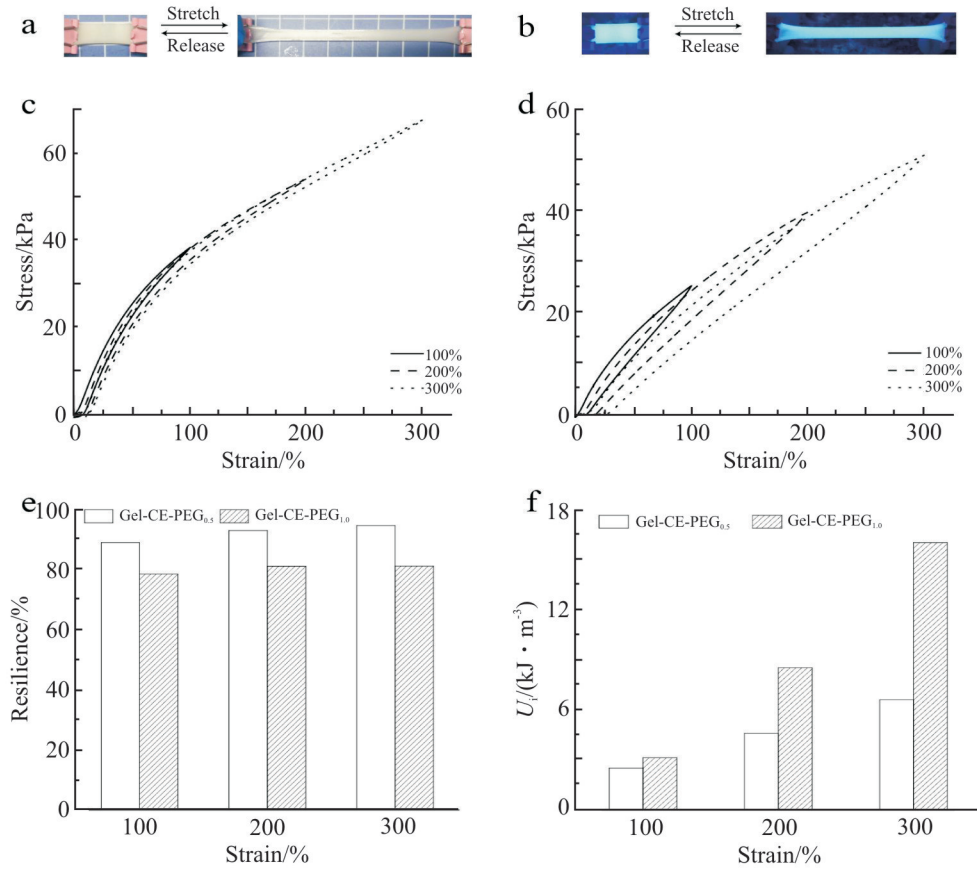


Fig. 5 Photographs of original (left) and 300% stretched (right) Gel-CE-PEG_{0.5}

(a) under natural light and (b) under ultraviolet light; (c) Gel-CE-PEG_{0.5} and (d) Gel-CE-PEG_{1.0} at different strains (100%, 200% and 300%) load-unload tests; (e) resilience and (f) energy loss of Gel-CE-PEG_{0.5} and Gel-CE-PEG_{1.0} under strain (100%, 200% and 300%)

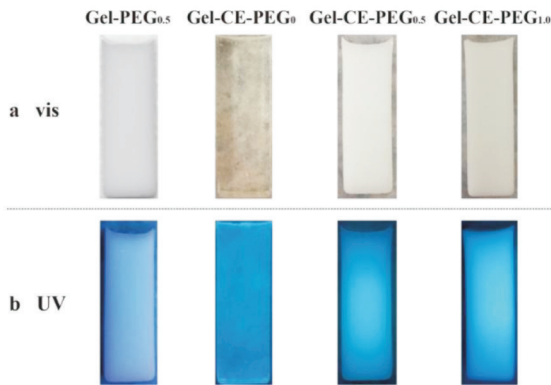


Fig. 6 Photographs of PEG/P(AM-co-AA) hydrogels under (a) natural light and (b) ultraviolet light

Fig.7(a)为荧光水凝胶的荧光发射光谱。由图可知，含PEG的水凝胶(Gel-CE-PEG_{0.5}和Gel-CE-PEG_{1.0})比不含PEG的水凝胶(Gel-CE-PEG₀)具有更高的荧光强度。另外，通过比较Gel-CE-PEG₀，Gel-

CE-PEG_{0.5}和Gel-CE-PEG_{1.0}，很容易观察到水凝胶的荧光强度随PEG含量的增加而增加。此外，随着PEG含量的增加，水凝胶最强发射峰的位置逐渐红移，从最初的434 nm增加到467 nm。在水凝胶的荧光激发光谱 Fig.7 (b)也能明显看出，随着PEG含量的增加，荧光激发光谱的强度也明显增强。结合 Fig.2 中 FT-IR 的测试结果，可推测 PEG 的加入可以促进 NCPD 结构的增多或刚性增强，故而材料的荧光强度增加。

此外，还测试了 PEG/P(AM-co-AA) 水凝胶的荧光衰减曲线 (Fig.7(c))，以获得水凝胶的荧光寿命。如 Fig.7(d)所示，荧光水凝胶符合双指数衰减。经过拟合计算，Gel-CE-PEG₀，Gel-CE-PEG_{0.5}和Gel-CE-PEG_{1.0}的荧光寿命分别为 7.2 μ s，8.3 μ s和7.7 μ s，表现出一定程度的寿命增长。

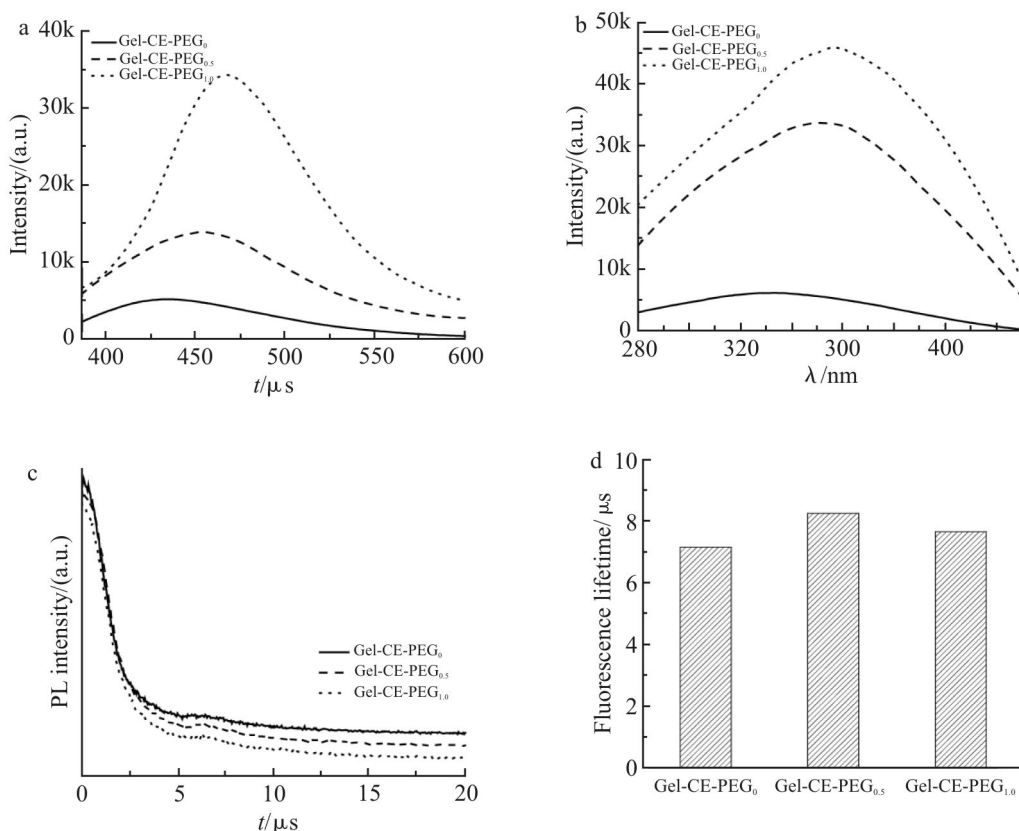


Fig. 7 (a) Fluorescence emission spectra, (b) excitation spectra, (c) fluorescence decay curves and (d) fluorescence lifetime histograms of PEG/P (AM-co-AA) hydrogels

以 Gel-CE-PEG_{0.5} 为例, 探究了荧光水凝胶对多种金属离子 (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+}) 的刺激响应, 并比较了金属离子处理前后 Gel-CE-PEG_{0.5} 荧光强度的变化。如 Fig.8 所示, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 等对于水凝胶的荧光强度影响很小, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} 对水凝胶的荧光有一定程度的减弱作用, 其中 Fe^{3+} 能够明显猝灭水凝胶的荧光, 荧光猝灭效率可以达到 99%。这种猝灭可归因于 Fe^{3+} 与水凝胶内部非共轭聚合物点的配位作用。

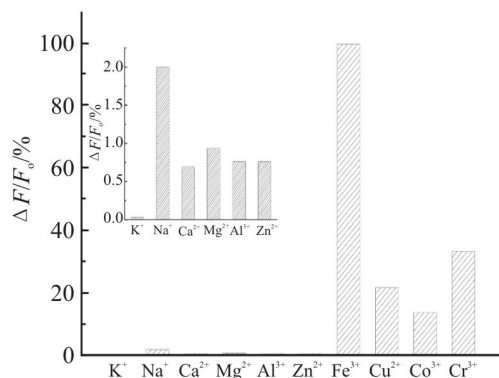


Fig. 8 Fluorescence metal ion sensitivity of Gel-CE-PEG_{0.5}

在该水凝胶中 NCPD 具有良好分散性, 因此避免了由于荧光剂的不均匀分散所引起的发光不均匀的问题。将制得的大块圆形 Gel-CE-PEG_{0.5} 水凝胶均匀分为 8 部分, 并测试每个部分水凝胶的发光强度, 发现这几个部分的发光强度基本保持一致, 这证明了该荧光水凝胶具有良好的荧光均一性。

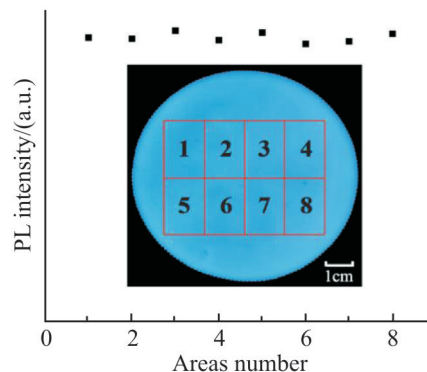


Fig. 9 Fluorescence uniformity of Gel-CE-PEG_{0.5}

由于水凝胶拥有良好的回弹性, 荧光均一性, 而且其荧光可以被 Fe^{3+} 猝灭, 可以将 Fe^{3+} 溶液作为墨水, 装入钢笔中, 在 Gel-CE-PEG_{0.5} 水凝胶的“纸”上进行书写、作画。如 Fig.10 所示, 在自然光下, 只能

在凝胶上勉强看到淡淡的印记,但是在紫外光下,在水凝胶“纸”上书写的字体非常清晰。

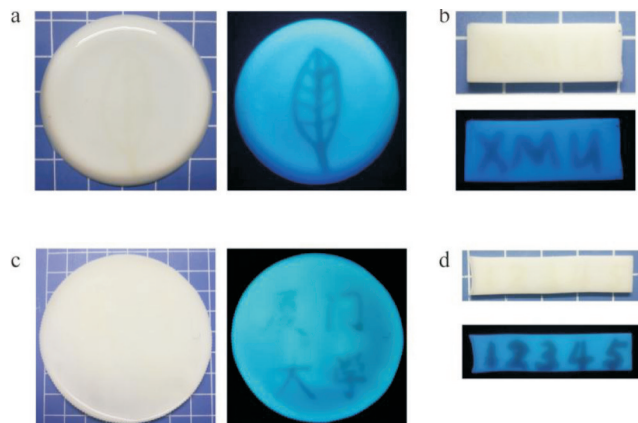


Fig. 10 Writing on Gel-CE-PEG_{0.5} hydrogels

3 结论

本文制备了一种同时具备良好的回弹性以及韧性的 PEG/P(AM-co-AA)荧光水凝胶。这种水凝胶不仅具有良好的力学性能,而且具有良好的发光效应、优异的荧光稳定性和荧光均一性。 Fe^{3+} 对水凝胶的荧光具有猝灭作用,表现出一定的金属离子敏感性。可将这种柔性的荧光水凝胶制成“纸”,再用 Fe^{3+} 溶液作为墨水,在“纸”上进行书写。PEG/P(AM-co-AA)荧光水凝胶的优异性质表明,其在柔性电子器件和生物传感等领域具有潜在应用。

参考文献:

- [1] Heo Y J, Shibata H, Okitsu T, *et al.* Long-term in vivo glucose monitoring using fluorescent hydrogel fibers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108: 13399-13403.
- [2] Wang J Y, Zhang J Y, Wang J, *et al.* Fluorescent peptide probes for organophosphorus pesticides detection[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122074.
- [3] Zhao Q, Dai X Y, Yao H, *et al.* Stimuli-responsive supramolecular hydrogel with white aie effect for ultrasensitive detection of Fe^{3+} and as rewritable fluorescent materials[J]. Dyes and Pigments, 2021, 184:108875.
- [4] Mehwish N, Dou X Q, Zhao Y, *et al.* Supramolecular fluorescent hydrogelators as bio- imaging probes[J]. Materials Horizons, 2019, 6: 14-44.
- [5] Cheng Q H, Hao A Y, Xing P Y. Stimulus-responsive luminescent hydrogels: design and applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 286: 102301.
- [6] Kim S H, Hwang I J, Gwon S Y, *et al.* The thermoresponsive behaviour of a poly(n-isopropylacrylamide) hydrogel with a D- π -A type pyran-based fluorescent dye[J]. Dyes and Pigments, 2010, 87: 84-88.
- [7] Hashim H, Maruyama H, Akita Y, *et al.* Hydrogel fluorescence microsensor with fluorescence recovery for prolonged stable temperature measurements[J]. Sensors, 2019, 19: 5247.
- [8] Kondaveeti S, Prasad K, Siddhanta A K. Functional modification of agarose: a facile synthesis of a fluorescent agarose-tryptophan based hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97: 165-171.
- [9] Ma X Y, Sun X C, Hargrove D, *et al.* A biocompatible and biodegradable protein hydrogel with green and red autofluorescence: Preparation, characterization and in vivo biodegradation tracking and modeling[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19370.
- [10] Zhang L G, Tan C L, Wang Q M, *et al.* Anion/cation induced optical switches based on luminescent lanthanide (Tb^{3+} and Eu^{3+}) hydrogels[J]. Photochemistry and Photobiology, 2011, 87: 1036-1041.
- [11] Wang M, Li X, Hua W K, Shen L D, *et al.* Electrospun poly (acrylic acid)/silica hydrogel nanofibers scaffold for highly efficient adsorption of lanthanide ions and its photoluminescence performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 23995-24007.
- [12] Zhu Q D, Zhang L H, Van Vliet K, *et al.* White light-emitting multistimuli-responsive hydrogels with lanthanides and carbon dots[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 10409-10418.
- [13] Meng K, Yao C, Ma Q M, *et al.* A reversibly responsive fluorochromic hydrogel based on lanthanide-mannose complex [J]. Advanced Science, 2019, 6: 1802112 .
- [14] Gong Y J, Gao M Y, Wang D Y, *et al.* Incorporating fluorescent cdte nanocrystals into a hydrogel via hydrogen bonding: Toward fluorescent microspheres with temperature-responsive properties [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 2648-2653.
- [15] Zhou J, Li H B. Highly fluorescent fluoride-responsive hydrogels embedded with cdte quantum dots[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 721-724.
- [16] Gogoi N, Barooah M, Majumdar G, *et al.* Carbon dots rooted agarose hydrogel hybrid platform for optical detection and separation of heavy metal ions[J]. ACS Applied Materials &

- Interfaces, 2015, 7: 3058-3067.
- [17] Konwar A, Gogoi N, Majumdar G, *et al.* Green chitosan-carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115:238-245.
- [18] Bhattacharya S, Phatake R S, Barnea S N, *et al.* Fluorescent self-healing carbon dot/polymer gels[J]. ACS Nano, 2019, 13: 1433-1442.
- [19] 魏来,涂小进,徐宗,等. 荧光水凝胶及其制备的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2019, 37(1):46-48.
- Wei L, Tu X J, Xu Z, *et al.* Progress on study of fluorescent hydrogels and their preparation[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2019, 37(1):46-48.
- [20] Tsou Y H, Zhang X Q, Bai X, Z *et al.* Dopant-free hydrogels with intrinsic photoluminescence and biodegradable properties [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28:1802607.
- [21] Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic- inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de- swelling properties[J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1120-1124.
- [22] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al.* Double- network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 1155-1158.
- [23] Okumura Y, Ito K. The polyrotaxane gel: a topological gel by figure- of- eight cross- links[J]. Advanced Materials, 2001, 13: 485-487.
- [24] Ju H K, Kim S Y, Lee Y M. Ph/temperature-responsive behaviors of semi- IPN and comb- type graft hydrogels composed of alginate and poly (n- isopropylacrylamide) [J]. Polymer, 2001, 42: 6851-6857.
- [25] Sperling L H. Interpenetrating polymer networks and related materials[J]. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, 1977, 12: 141-180.
- [26] Myung D, Waters D, Wiseman M, *et al.* Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19: 647-657.
- [27] Muniz E C, Geuskens G. Compressive elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and semi- IPNS with poly(n- isopropylacrylamide) [J]. Macromolecules, 2001, 34: 4480-4484.
- [28] Vallan L, Urriolabeitia E P, Benito A M, *et al.* A versatile room-temperature method for the preparation of customized fluorescent non-conjugated polymer dots[J]. Polymer, 2019, 177: 97-101.
- [29] Lin S, Zhou Y, Zhao X. Designing extremely resilient and tough hydrogels via delayed dissipation[J]. Extreme Mechanics Letters, 2014, 1: 70-75.
- [30] 杨珊,王琳,王鹏,等. PAA/PEG 复合水凝胶膜的制备及其性能 [J].合成树脂及塑料,2020,37(2): 13-17.
- Yang S, Wang L, Wang P, *et al.* Preparation and properties of PAA/PEG composite hydrogel films[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020,37(2): 13-17.
- [31] Chen W P, Hao D Z, Hao W J, *et al.* Hydrogel with ultrafast self-healing property both in air and underwater[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 1258-1265.
- [32] Cui J, Lackey M A, Madkour A E, *et al.* Synthetically simple, highly resilient hydrogels[J]. Biomacromolecules, 2012, 13: 584-588.
- [33] Liu X Y, Ren X Y, Guan S, *et al.* Highly stretchable and tough double network hydrogels via molecular stent[J]. European Polymer Journal, 2015, 73: 149-161.
- [34] Huang H L, Han L, Li J F, *et al.* Super-stretchable, elastic and recoverable ionic conductive hydrogel for wireless wearable, stretchable sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 10291-10300.

In-Situ Preparation of Polyethylene Glycol/Poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) Fluorescent Hydrogel

Yuxin Yang¹, Xiangfu Zhou¹, Dandan Zheng¹, Yiting Xu^{1,2}, Birong Zeng^{1,2}, Guorong Chen^{1,2}, Wei' Ang Luo^{1,2},
Conghui Yuan^{1,2}, Lizong Dai^{1,2}

(1.School of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005,China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: Linear polyethylene glycol (PEG) was added into the cross-linking polymer network of acrylamide and acrylic acid to form semi interpenetrating polymer network structure to improve the mechanical properties of the hydrogels. In the hydrogel network, citric acid (CA) and ethylenediamine (EDA) were introduced to form non conjugated fluorescent polymer (NCFP) dots thus preparing polyethylene glycol/poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) PEG/P(AM-*co*-AA) fluorescent hydrogels with high resilience. The hydrogels have good mechanical strength, toughness, high fluorescence intensity and fluorescence homogeneity, and photoluminescence with metal ion sensitivity. The tensile test results show that the breaking strength of PEG/P (AM-*co*-AA) fluorescent hydrogel reaches ~192.2 kPa, and it can return to its initial state after stretching four times. The photoluminescence results show that the blue fluorescence of the hydrogels can be excited at the wavelength of 365 nm (emission wavelength of 434~467 nm). The fluorescence performance has strong Fe³⁺ sensitivity, and the quenching efficiency can reach 99%. The fluorescent hydrogels have potential applications in flexible electronic devices and biosensors.

Keywords: hydrogel; highly resilience; fluorescence; in-situ; ion responsivity