http://pmse.scu.edu.cn

可同时切换形状-颜色的双功能水凝胶研究进展

王艺澄，刘余霖，韩雨娜，郭祥瑞，丁筠
（北京化工大学 材料科学与工程学院 先进功能高分子复合材料北京市重点实验室，北京 100029）

摘要：自然界中的许多生物可同时改变自身的形状和颜色用于伪装和繁殖等，从仿生角度来看，开发具有可同时切换形状-颜色的双功能水凝胶有助于进一步推动仿生材料的发展，改善水凝胶功能集成性差的难题。文中按刺激源对变形-变色双功能水凝胶进行分类，讨论了pH、光、离子、热刺激等双功能水凝胶的制备及其应用前景，重点论述了实现协同变形-变色的机理。并指出，变形-变色双功能水凝胶的未来发展可以通过采用多元化结构设计以及变形-变色的协同性量化研究进一步实现更为复杂和精准的协同响应，拓展其在更多领域的应用潜能。

关键词：水凝胶；智能材料；协同变形-变色；刺激响应；致动器
中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0152-10

智能响应型水凝胶是一类可以响应外界环境刺激（如光、pH、离子、温度、溶剂、电等），产生形状、颜色或者荧光强度等响应行为的智能高分子材料[1~6]。该类水凝胶材料因其可感知微小刺激并发生显著行为响应的特点，在仿生机器人、信息加密防伪、智能控制设备、生物医学等领域具有重要的应用价值[7~10]。然而随着时代发展，单一刺激响应型智能水凝胶往往因刺激响应行为单一、功能集成性差等问题难以满足实际需求[11]。因此实现水凝胶在单一刺激下的多重响应及多功能化是水凝胶材料发展的一个热点研究方向。

单刺激响应的变形或变色水凝胶分别在仿生驱动和视觉检测等领域有着广阔的应用前景，正成为热点研究方向[12,13]。而可实现在单一刺激下协同响应的变形-变色水凝胶正处于基础研究阶段。虽然该类材料存在设计难度大，响应行为耦合等问题，但其极具潜力的应用前景一直鼓舞着科学家积极探索。例如，Xie等[14]制备了一种电控协同荧光变色水凝胶材料，制作了一种可以将不同的环境声音刺激转化为电刺激并产生仿生预警行为的交互式仿生变色龙机器人，为开发功能集成仿生软机器人提供了灵感。

本文综述了近年来可以实现协同变形-变色双功能水凝胶材料的研究现状，并依据刺激响应类型分类研究了实现协同变形-变色功能的响应机理，总结了双功能水凝胶在诸多领域的应用，归纳了当前双功能协同响应智能水凝胶的未来研究热点，并对双功能水凝胶的多元化结构设计等方面进行了展望。

1 协同变形-变色双功能水凝胶的响应方式及机理

双功能水凝胶的变形性能大多来自金属配位络合作用、各向异性结构、化学键或微晶的形成或消失、部分基团质子化后的静电相互作用、溶液环境对水凝胶最低共溶温度（LCST）的改变等[14~19]。变色性能的引入则主要通过有机荧光团、镧系配合物和光子晶体等[20~22]。在协同响应变形-变色双功能水凝胶

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0042
收稿日期：2024-05-14
通讯联系人：郭祥瑞，主要从事智能驱动材料研究，E-mail: g_xiangrui@163.com；
丁筠，主要从事聚合物功能改性材料和色母粒研究，E-mail: dingyun@mail.buct.edu.cn

中，按照变形-变色响应行为发生的先后顺序主要分为2类，一类是在外界刺激下，变形与变色各自发生，另一类则是水凝胶响应外界刺激产生形状变化，形状的改变引发水凝胶颜色的变化，该刺激响应为链式顺序。

1.1　pH响应型协同变形-变色水凝胶

pH响应型水凝胶中一般带有可电离的基团，这类基团会对周围溶液pH值的改变做出反应，导致水凝胶内部聚合物网络之间的静电相互作用改变，从而发生可逆的微相分离或自组织现象，使水凝胶响应pH刺激发生形变[23]。例如，当水凝胶高分子链上存在氨基（—NH_2）、羧基（—COOH）等可离子化基团时，随着周围环境的pH值变化，水凝胶高分子链可结合或释放氢离子，出现水凝胶内部聚合物网络之间、聚合物侧基与水分子之间的氢键改变现象，引起水凝胶亲疏水性改变，导致水凝胶产生形变[11]。同时，随着溶液的pH改变，水凝胶中的一些特定生色基团发生质子化/去质子化等反应，使水凝胶的荧光颜色发生变化。基于以上2种性质可制备出pH响应型协同变形-变色双功能水凝胶。

Li等[18]向化学交联离聚物聚丙烯酰胺-4-苯乙烯磺酸钠（PAS）中引入了四吡啶四苯乙烯（TPE-4Py），制成了响应pH变化的可同时切换形状-颜色的水凝胶致动器（如Fig.1）。其中，TPE-4Py具有疏水性，在pH为中性的水溶液中可形成具有强蓝宝石色荧光的聚集体。当溶液pH降低时，TPE-4Py发生质子化作用使荧光颜色发生红移。同时，pH的降低导致TPE-4Py和PAS网络链中的苯磺酸基团之间发生了静电相互作用，TPE-4Py充当额外的物理交联点，导致活性层的收缩，使水凝胶在荧光颜色变化的同时发生了形变。

Tang等[22]提出了一种水凝胶-膜-柱交联法，制备了可响应pH刺激同时发生荧光变化和形状变形的3-氨基苯硼酸/聚乙烯醇/铕配合物（SA-PBA/PVA/EuL）复合膜。其中，EuL是pH敏感的镧系元素配合物。在酸性条件下，EuL配体发生质子化，故不能再敏化铕离子，导致水凝胶荧光强度逐渐减弱。而当pH为碱性时，水凝胶的荧光强度逐渐恢复。另一方面，当复合膜在碱性溶液中浸泡时，由于SA-PBA和PVA之间新形成的硼酸酯可以固定临时形状。转移至酸性溶液中浸泡时，硼酸酯解离，复合膜逐渐恢复到原来的形状。因此，在合适的pH变化范围内，SA-PBA/PVA/EuL水凝胶复合膜表现出了荧光猝灭伴随着形状变化的特性。

1.2　光响应型协同变形-变色水凝胶

光是一种非侵入性的刺激类型，不需要额外的条件即可实现远程非接触式控制。同时，通过调节辐照参数，如光照强度和光照时间等，可以实现对材

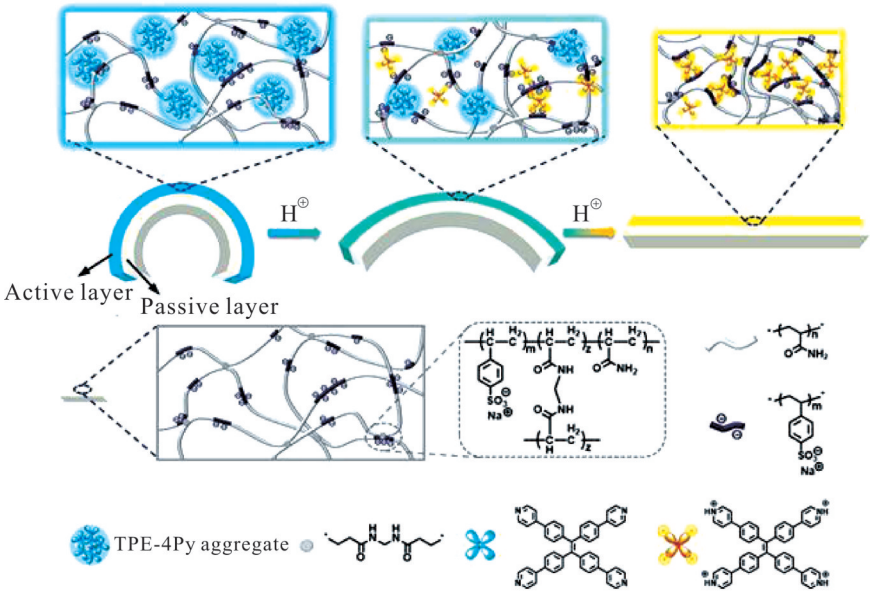


Fig. 1　Schematic diagram of simultaneous changes in fluorescent color, brightness and shape of a TPE-4Py/PAS-based bilayer hydrogel actuator and the mechanism involved[18]

料响应行为的精确调控。在水凝胶系统中引入光敏基团可以使水凝胶响应光刺激发生协同变形-变色。光敏基团主要有2类，一类是光异构化基团，如偶氮苯类聚合物、螺吡喃、二苯乙烯等[24~27]，这类物质在不同波段的光下会产生不同异构体分子的结构变化，而不同的异构体又具有不同的荧光特性和分子极性，能够引起水凝胶的荧光颜色和交联密度改变，进而使水凝胶实现协同变形-变色行为。另一类是光热转换物质，如氧化石墨烯、金纳米粒子等，这类物质能吸收光能转化为热能，使水凝胶温度升高后发生相变，改变其体积等物理性质，进而使水凝胶发生变形，又由于水凝胶自身的结构颜色特性或含有荧光物质等，能使水凝胶在变形的同时实现结构颜色的改变[28,29]。

Wang等[30]将N-异丙基丙烯酰胺（NIPAM）和丙烯酸十八酯（SA）组成的共聚物（SMPs）引入反蛋白石支架中进行模板复制，并将具有优良光热转化效率的石墨烯量子点引入其中，开发了一种响应近红外光（NIR）的形状记忆结构彩色水凝胶膜（SMSC）。当SMSC水凝胶膜受近红外光连续照射时，温度升高，丙烯酸十八酯段开始熔化，同时PNIPAM链具热响应性，二者共同作用导致了水凝胶膜的体积相变（VPT），使SMSC膜形状发生改变。由于布拉格衍射的影响，SMSC薄膜呈现角度依赖的结构颜色性能，因而SMSC水凝胶膜也伴随着形状改变呈现出相应的从红色到紫色的变化（如Fig.2）。

Shang等[31]用两步互穿法制备了由还原氧化石墨烯掺杂亲水PNIPAM网络和疏水聚（甲基丙烯酸十桂酯）（PLMA）网络组成的各向异性有机水凝胶致动器（如Fig.3）。其中PLMA网络中含有荧光单体N-4-(1, 2, 2-三苯乙烯)苯基丙烯酰胺（ATPE）及荧光配体6-丙烯酰胺吡啶甲酸（6APA）。在NIR的照射下，基于还原氧化石墨烯优良的光热转换性能，水凝胶的温度逐渐升高，PNIPAM聚合物链收缩并排出水，体积减小，进而引起PLMA网络的收缩，导致了ATPE的聚集和Eu^{3+}与6-APA之间的配位增强，水凝胶的荧光颜色逐渐由青色变为红色，使水凝胶获得了响应近红外光刺激协同发生荧光颜色变化和快速形状变形的能力。

1.3 离子响应型协同变形-变色水凝胶

离子响应型双功能水凝胶可以响应离子浓度和种类变化等外界刺激，从而产生变形-变色的协同变化。通过对金属离子与高分子链的配位络合作用或者水凝胶本身性质的影响，水凝胶的颜色与形状可以受离子浓度等条件调控，同时呈现出良好的可逆性[32]。

Lu等[15]运用界面超分子组装（ISA）方法，将制备好的琼脂/聚(6-丙烯酰胺基甲酸钾-共丙烯酰胺)(Agar/P6A)水凝胶与琼脂/聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺-co-4(二甲基氨基)乙氧基-N-烯丙基-1, 8-萘酰亚胺)(Agar/PAAD)水凝胶进行组装，制备了一种可以响应Eu^{3+}，Ca^{2+}，Al^{3+}离子浓度变化产生形状-颜色协同变化的水凝胶。当溶液中Eu^{3+}浓度上升时，Eu^{3+}可以与2层水凝胶同时形成配位交联，但由于配位交联的密度不同，形成的琼脂/PAAD-Eu和琼脂/P6A-Eu层的溶胀能力不同，故水凝胶向一侧弯曲，产生变形响应。同时由于K6APA部分通过天线效应敏化镧系元素荧光，可以在琼脂/P6A-Eu层中观测到蓝色到红色的荧光颜色变化。

1.4 热刺激响应型协同变形-变色水凝胶

热刺激是常见且易于改变的环境刺激，并可通

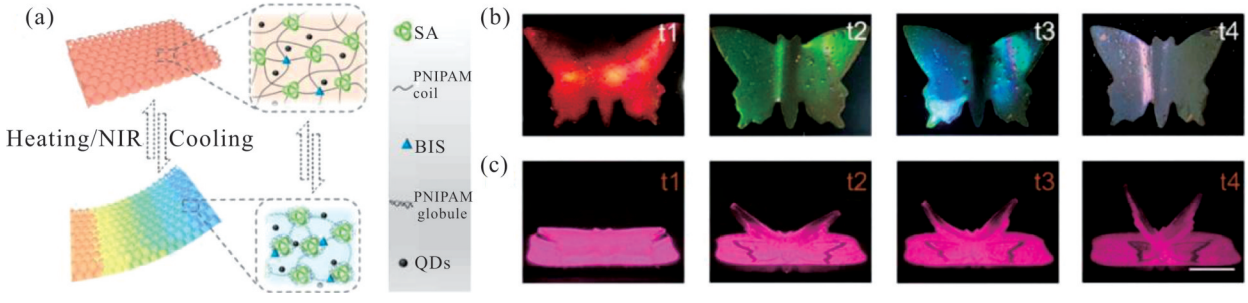


Fig. 2 (a) Scheme of bio-inspired SMSC hydrogels films; (b) optical images of butterfly-shaped SMSC hydrogel films surface during NIR irradiation; (c) optical images of butterfly-shaped SMSC hydrogel films under NIR irradiation[30]

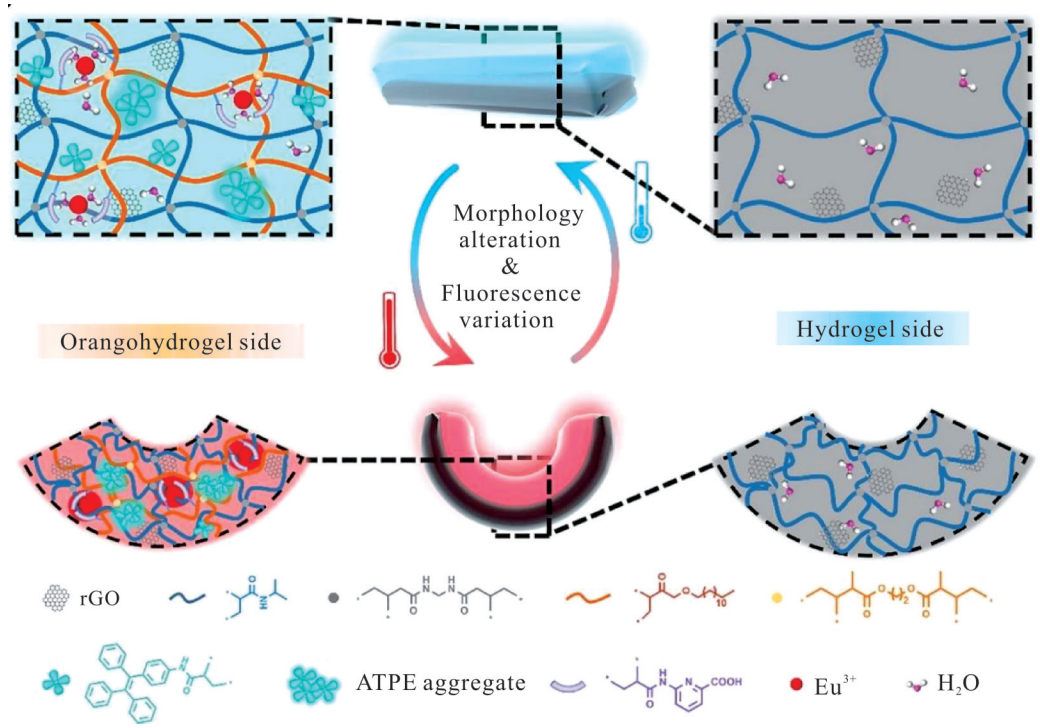


Fig. 3 Schematic illustration of anisotropic rGO-PNIPAM/P(LMA-ATPE-6APA) organohydrogel actuator doped with Eu^{3+} ions, showing simultaneous fluorescence color change as well as complex shape deformation in response to external stimuli such as heat or NIR[31]

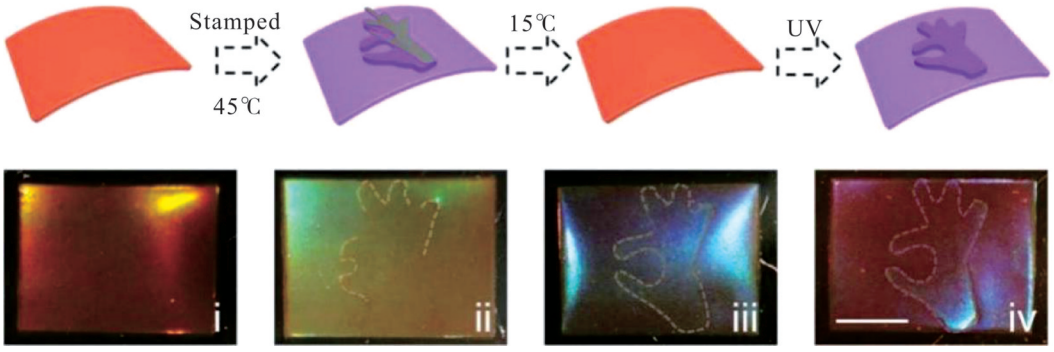


Fig. 4 Schematic and optical images of the SMSC hydrogel film applied as intelligent dynamic anti-counterfeiting labels for products (i: 0 s; ii: 10 s; iii: 15 s; iv: 20 s) [30]

过温度进行呈现和定量研究,因而热刺激协同变形-变色水凝胶也是广受关注的一类水凝胶。其变形机理主要分为2类:一种是水凝胶材料本身具有某种形变特质,如具有形状记忆能力的材料,热刺激时材料发生形变;另一种是水凝胶致动器材料,其具有驱动层和被动层的双层结构,热刺激时驱动层发生体积或形状改变,带动被动层从而驱动水凝胶发生变形。变色机理主要也分为2类:一种是热敏微凝胶膜在热刺激时产生结构颜色变化,另一种是在水凝胶材料中掺入金属离子,通过不同金属离子的摩尔比调节水凝胶颜色,并通过温度等刺激实现颜色/亮度的变化。

Yu等[16]研究了一种结构颜色可调的智能水凝胶致动器,致动器由典型的双层活性聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 水凝胶层和惰性聚(丙烯酰胺-丙烯酸) (PAM-AA) 水凝胶层制成。通过构建PNIPAM/PAM-AA双层水凝胶的各向异性结构可以使水凝胶响应外部温度变化发生变形。同时在PNIPAM水凝

胶层中嵌入了一层热敏微凝胶膜，基于PNIPAM的微凝胶用于构建块来制备光子晶体，在温度刺激下，PNIPAM基水凝胶发生溶胀及收缩，晶体的周期排列改变，进而水凝胶颜色改变。

Zuo等[33]基于光激活3D打印技术，制备了一种可以响应温度刺激的花朵形状（八瓣）梯度交联结构Tb/Eu_{3-1}PANT水凝胶致动器，其中荧光单体(2, 2':6', 2'-三联吡啶-4'-烷氧基)-甲基丙烯酸己基脲乙酯（TAHEM）的设计和合成是制备该水凝胶的关键步骤。通过预设计3D打印过程中每一层的曝光时间和厚度，可实现不同层之间交联密度的梯度变化，构筑梯度交联结构。此结构使得人工水凝胶花蕾产生整体溶胀/收缩能力的差异，可以仅调控花瓣部分的水凝胶响应温度刺激发生弯曲，实现花朵的开放和闭合。同时，将镧系元素引入到水凝胶中，并与荧光单体TAHEM形成络合物，受到温度刺激时，荧光单体TAHEM吸收能量并将能量转移到镧系离子上，实现从浅绿色到黄色的荧光颜色变化。

1.5 其他刺激响应型变形-变色协同变化水凝胶

热、pH、光等双功能响应型水凝胶是目前研究较多的几种类型，电、磁、水等其他响应型水凝胶研究则正逐步成为新的研究热点。

Xie等[14]设计了一种仿生电控荧光变色水凝胶致动器，该致动器是通过多色荧光聚(HEMA-DMAEMA-DAEAN-DEAN) (PH3D)水凝胶层和具有电热效应的导电石墨烯/PDMS膜的界面结合制备的。实现了仿生电控荧光变色水凝胶（ECC）致动器同时发生形状变形和荧光颜色变化。

Wu等[34]通过蓝色荧光乙二醇乙烯基功能化碳点（VCDs）聚合物凝胶层和高黏度（3M VHB）弹性体层的界面组成制备了一种不对称双层致动器。当致动器浸入水溶液中时，聚合物凝胶吸收水分膨胀，迫使不对称双层致动器根据致动器的几何形状变形为各种3D结构（如Fig.5）。同时，聚合物凝胶吸收水分会诱导疏水VCDs团簇的形成，使VCDs的表面分子内旋转受到严重限制，降低了无辐射衰减，从而使疏水VCDs团簇的红色聚集诱导发射（AIE）打开。又由于VCDs在不同溶剂（乙醇和水）中发射颜色的不同，二者共同作用使水凝胶产生了从蓝色分散荧光到红色AIE的颜色变化。由此，致动器实现了单一条件溶剂刺激下形状-颜色的协同变化。

2 协同变形-变色双功能水凝胶的应用前景

变形/变色协同响应的双功能水凝胶不仅具有良好的生物相容性和简单易用性，同时具备对单一刺激产生协同响应的能力，这使其功能性得到了增强，应用范围进一步扩大。研究表明，协同变形-变色双功能水凝胶可以广泛应用于仿生软机器人、信息加密与防伪、智控设备、生物传感器、人造皮肤等领域。

2.1 仿生软机器人

与传统硬机器人相比，新型的仿生软机器人具有更强的稳定性和适应性，同时其仿生结构可以使得软机器更高效地适应复杂环境，并可以实现环境交互。双功能水凝胶可以感知环境刺激产生变形-变色协同响应的特性，以及水凝胶本身的稳定性和生物相容性使其成为开发仿生软机器人的可靠材料之一。

Feng等[35]制备了一类可以响应pH刺激的协同变形-变色水凝胶，并将其构建为各向异性软致动器。并运用该材料构建了具有伪装能力的智能章鱼型软机器人，其与自然界中章鱼调节自身形状-颜色以躲避捕食者的行为高度相似。该团队将此章鱼型软机器人搁置在水下蓝色砾石堆上，当其感知到外界pH变化时，可视为其感知到捕食者，它的颜色会由绿色转变为蓝色，与砾石堆混合在一起，同时原本笔直的触手变得弯曲，伪装成石头的形态。这种仿生机器人可以响应环境酸碱度的改变，进而来调控皮肤颜色与身体形状，为开发功能集成仿生软机器人提供了灵感。

2.2 信息加密与防伪

在当今的信息化时代，信息的存储和相应的加密/解密技术、阻止信息伪造有着重要意义，而能够实现变形-变色协同可调的双功能水凝胶材料具备实现这一目标的潜力，其具有易于获得、易于处理等优点[36]。

Wang等[30]开发了一种响应近红外光（NIR）的形状记忆结构彩色水凝胶膜（SMSC），得益于其远程可控性和光热响应特性，其具备应用于信息加密和智

能动态防伪方面的潜力。该团队将“ok”手势图浮雕到SMSC水凝胶膜中，并在45 ℃固定临时形状，然后将水凝胶膜在15 ℃水环境中恢复2 h，图案变得不可见。当近红外光照射此水凝胶膜时，水凝胶膜产生协同的变形-变色响应，“ok”图案在无外力影响的情况下再次浮现（如Fig.4）。同时该水凝胶膜展现了可逆的致动性能，在冷水中放置一段时间表面图案可完全消除。

2.3　智能控制设备

协同变形-变色双功能水凝胶具有优良的环境刺激感知能力和自主调控能力，可以受环境刺激的调控。通过将双功能水凝胶引入智能控制设备中，设备的灵敏性和智能性显著提升，应用范围也进一步拓展。

Song等[19]制备了一类可以响应离子/温度刺激的形状-颜色协同改变的水凝胶，并且展示了其应用于开发新型智能流动控制系统的潜力。该团队运用这种材料设计了双响应阀来控制流体流速（如Fig.5(a)所示）。将水凝胶块置于流管中，通过围绕流管外部的水循环系统来调节流管温度（重复加热至50 ℃、冷却至25 ℃这一过程）。测量了流出系统的水溶液累计质量与流速（分别如Fig.5(b)与Fig.5(c)所示）。最终发现，50 ℃时水的累计流量高于25 ℃，证实了水凝胶阀门可以通过自身体积变化实现对流体流速的控制，并且通过颜色转换指示出了“开”、“关”状态。类似地，不同离子浓度的盐溶液流速亦可以

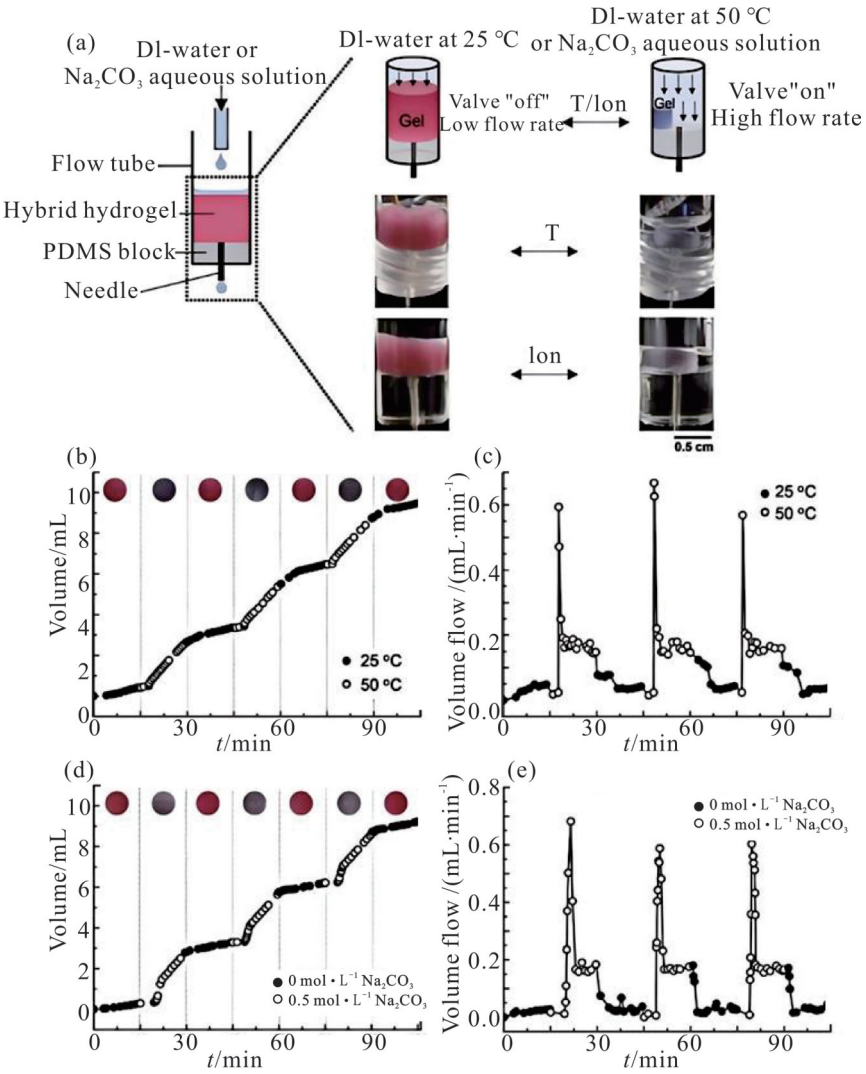


Fig. 5 (a) Schematic diagram of the flow control system of the water gel valve; (b, c) represent the relationship between valve color and cumulative volume, outlet flow and water temperature was indicated respectively; (d, e) represent the relationship between valve color, cumulative volume, outlet liquid flow with ion concentration[19]

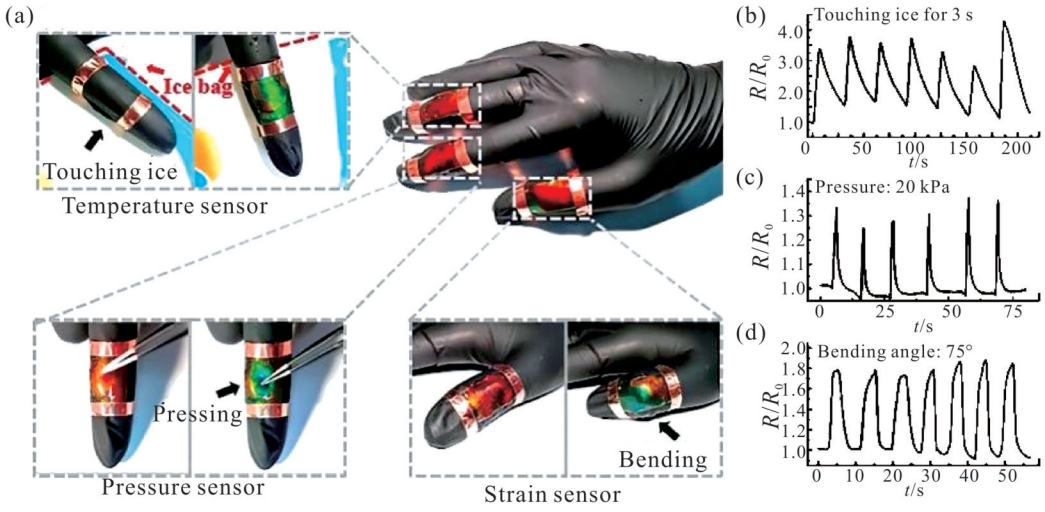


Fig. 6 (a) Three red-colored E-skins were affixed on different fingers to detect temperature, pressure, and tension, respectively; real-time signals of the variation of resistance of the E-skin under repeatedly (b) touching of ice for 3 s, (c) poking with a pressure of 20 kPa, and (d) thumb bending 75°[38]

通过水凝胶阀控制。以上结果表明，该水凝胶材料在开发新的智能控制系统方面具备潜力。

2.4 生物医学

水凝胶材料良好的生物相容性使其在生物医学领域具有广阔的应用前景，而协同变形-变色双功能水凝胶因其可以接受环境刺激产生协同响应的特点，在人体健康指标检测、智能假肢与辅助康复等领域有着广泛应用[37,38]。

Wu等[37]制备了条形明胶-甲基丙烯酰胺/丙烯酸2-羟基乙酯接枝的羧甲基纤维素pH响应性水凝胶（GelMA/CMC-pHEA），该水凝胶可以响应葡萄糖溶液产生的酸性微环境刺激，产生变形-变色的协同响应。葡萄糖溶液的pH值随培养时间降低，其下降速度与葡萄糖浓度有关，因此当水凝胶条浸入葡萄糖溶液中时，会因为葡萄糖溶液浓度的不同而产生不同程度的溶胀和颜色变化，以此将葡萄糖浓度可视化展现。实验数据表明，随着葡萄糖浓度从0到22.22 mmol/L，水凝胶的溶胀比从210%下降到110%，并由粉红色变到深红色。该团队为葡萄糖水平的视觉检测提供了一种新的手段。

Zhang等[38]制备了一种导电纤维彩色水凝胶，该水凝胶可以响应温度、压力和张力刺激产生协同形状-颜色变化。同时由于在水凝胶中掺杂了碳纳米管（CNTs），变形过程中也伴随水凝胶电阻变化。将3块制备好的红色电子皮肤分别贴在3根不同手指上，记录在不同刺激下发出的实时信号（如Fig.6）。其中固定在中指上的电子皮肤重复与冰袋接触时，可观察到在接触冰袋3 s后，水凝胶体积收缩，颜色转变为绿色，同时电阻随着颜色变化而精确改变，约为原来的3.5倍，因此外界温度刺激可以被量化。此外，食指与拇指上的电子皮肤则分别用来测试水凝胶对压力与张力的刺激响应。综上，该双功能水凝胶有望在健康信息检测、智能假肢与康复辅助等领域打开新篇章。

3 协同变形-变色双功能水凝胶的未来研究热点

3.1 对协同变形-变色双功能水凝胶多元化结构的研究

目前设计双层结构是制备协同变形-变色双功能水凝胶的一种思路，但难以实现双功能水凝胶材料复杂变形-变色，而设计梯度结构、图案化结构、定向结构到构建块组装形成各向异性结构等是实现复杂变形-变色的几种有效策略。Chen等成功研制了具有协同变形-变色功能的各种水凝胶致动器，主要由无源层（如滤纸或弹性体）和有源层（刺激响应型水凝胶或碳纳米管膜）组成[39,40]。其他类型的双层结构和各向异性结构双功能水凝胶材料的相关报道也为较丰富，但这些水凝胶材料的结构仍然缺乏多样性。基于梯度结构、图案化结构和定向结构的协同

变形-变色双功能水凝胶的研究鲜有报道,而这些结构也有着较为显著的优点:生物系统中的梯度结构在促进高效和精确致动方面起着重要作用,且梯度结构水凝胶致动器克服了双层水凝胶致动器的分层问题,可在外部刺激下完成平滑连续的快速响应致动,将梯度结构水凝胶致动器与变色因子相结合,可促进双功能水凝胶致动器变形性能更加精确高效[33]。相信在未来,探索可实现协同复杂变形-变色双功能水凝胶的结构多元化将成为研究热点之一。

3.2　对于协同变形-变色双功能水凝胶的变形-变色协同性研究

对于双功能水凝胶而言,变形-变色的协同性主要是为了描述其变形-变色的匹配和协同程度。目前,关于双功能水凝胶的构建和性能提升已有相关文献报道,然而,这些文献的研究大多集中在刺激响应度,而对变形-变色协同程度的研究和阐述则少之又少。但对双功能水凝胶的协同性做出定性或定量评价是非常有必要的[41,42]。其一,可以完善对于双功能水凝胶的响应性能研究,指导研究者可以通过调节过程变量实现对变形、变色一致性的调整;其二,单一刺激产生变形-变色协同变化的水凝胶在智能软机器人、软致动器、生物医学、信息加密等领域有广泛的应用前景,完善对该水凝胶变形-变色协同程度的研究,使得制备的水凝胶驱动器更加贴近生物行为,将增加双功能水凝胶在上述各领域中的应用潜能。

3.3　对其他刺激响应型协同变形-变色双功能水凝胶的深入研究

过去这些年,研究者们所制备的协同变形-变色双功能水凝胶材料主要是由化学刺激或热刺激驱动的,刺激种类的限制也制约了其发展。并且,经典的化学刺激通常难以实现远程/局部控制,因而难以获得对颜色/形状变化的选择性或顺序调节,这将影响智能软致动器在复杂任务中的性能,从而限制其应用范围。相比于化学刺激和热刺激,电刺激高度可控,可实现对变形-变色的局部和顺序控制。同时,电刺激还可与现有的声/光传感器等技术联用,可显著丰富协同变形-变色双功能水凝胶的功能。

4　结语

本文归纳总结了可实现协同变形-变色的双功能水凝胶材料研究进展,并得出以下结论。

(1)协同变形-变色双功能水凝胶实现协同响应的机理可分为pH响应型、光响应型、离子响应型、热响应型和其他响应型等,响应方式有变形-变色各自独立发生与链式顺序发生2种方式。协同响应的实现大多通过引入可质子化基团、镧系离子、光子晶体或构建特殊结构等方式,使之对特定类型的环境刺激产生变形-变色协同响应。

(2)协同变形-变色双功能水凝胶材料在仿生软机器人、信息加密与防伪、智控设备、生物医学等领域有很大的应用潜力,其独特的变形-变色协同功能可实现信息的多重加密、软机器人对外界刺激的感知、传感器设备的智能化和自调控等多种应用效果。

(3)未来,协同变形-变色双功能水凝胶材料的研究热点将主要集中于变形-变色响应协同性等性能的定量化研究,梯度交联结构、图案化结构和定向结构等多元化结构的构建和其他刺激响应类型的拓展等方面,从而使其实现更加复杂的变形变色和精确致动。

参考文献:

[1] Li L, Scheiger J M, Levkin P A. Design and applications of photoresponsive hydrogels[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1807333.

[2] Hu Y, Ying J Y. Reconfigurable A- motif, i- motif and triplex nucleic acids for smart pH- responsive DNA hydrogels[J]. Materials Today, 2023, 63: 188-209.

[3] Hu M M, Guo J T, Du J B, *et al*. Development of Ca^{2+}-based, ion-responsive superabsorbent hydrogel for cement applications: self-healing and compressive strength[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538: 397-403.

[4] Kim J, Im S, Kim J H, *et al*. Artificial perspiration membrane by programmed deformation of thermoresponsive hydrogels[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1905901.

[5] Chen Z, Chen Y J, Guo Y T, *et al*. Paper- structure inspired multiresponsive hydrogels with solvent- induced reversible information recording, self- encryption, and multidecryption[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2201009.

[6] Wei S X, Qiu H Y, Shi H H, *et al*. Promotion of color-changing luminescent hydrogels from thermo to electrical responsiveness toward biomimetic skin applications[J]. ACS Nano, 2021, 15: 10415-10427.

[7] Wei J J, Li R, Li L, *et al*. Touch- responsive hydrogel for

biomimetic flytrap-like soft actuator[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14: 182.

[8] Jiang J G, Xu S N, Ma H Y, *et al*. Photoresponsive hydrogel-based soft robot: a review[J]. Materials Today Bio, 2023, 20: 100657.

[9] Lei D M, Xiao Y C, Shao L H, *et al*. Dual-stimuli-responsive and anti-freezing conductive ionic hydrogels for smart wearable devices and optical display devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 24175-24185.

[10] 杨兵, 侯萍, 张会, 等. 光聚合型 pH 敏感水凝胶的制备及药物缓释性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(4): 19-25.
Yang B, Hou P, Zhang H, *et al*. Preparation and drug release of uv-polymerized sensitive hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(4): 19-25.

[11] 高巧峰. 基于环糊精主客体相互作用的多重刺激响应水凝胶及其组装形变[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
Gao Q F. Multi-Stimulus-responsive hydrogels and assembly deformation through host-guest interaction of cyclodextrin[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.

[12] 许波, 李配, 李欢军, 等. 高强度温敏性聚N-异丙基丙烯酰胺/SiO_2纳米复合水凝胶的制备表征及形状记忆行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 139-144.
Xu B, Li P, Li H J, *et al*. Synthesis and characterization of high strength and temperature-sensitive PINPA/SiO_2 nanocomposite hydrogels with shape memory behavior[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(6): 139-144.

[13] 许鑫, 庞尔宝, 伍泽鑫, 等. 具有高太阳光调节效率的智能窗用可3D打印Si-Al/PNIPAm-AEMA复合水凝胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 111-120.
Xu X, Pang E B, Wu Z X, *et al*. 3D printable Si-Al/PNIPAm-AEMA hybrid hydrogel for smart windows with high solar modulation efficiency[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 111-120.

[14] Xie J N, Wei S X, Lu W, *et al*. Environment-interactive programmable deformation of electronically innervated synergistic fluorescence-color/shape changeable hydrogel actuators[J]. Small, 2023, 19: 2304204.

[15] Lu W, Wang R J, Si M Q, *et al*. Synergistic fluorescent hydrogel actuators with selective spatial shape/color-changing behaviors via interfacial supramolecular assembly[J]. SmartMat, 2024, 5 (2): e1190.

[16] Yu R H, Zhu L Q, Xia Y Q, *et al*. Octopus inspired hydrogel actuator with synergistic structural color and shape change[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9: 2200401.

[17] Jian Y K, Le X X, Zhang Y C, *et al*. Shape memory hydrogels with simultaneously switchable fluorescence behavior[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39: 1800130.

[18] Li Z, Ji X F, Gong J Y, *et al*. Bioinspired simultaneous changes in fluorescence color, brightness and shape of hydrogels enabled by AIEgens[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1906493.

[19] Song J E, Cho E C. Dual-responsive and multi-functional plasmonic hydrogel valves and biomimetic architectures formed with hydrogel and gold nanocolloids[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 34622.

[20] Zhang X, Xu X L, Chen L S, *et al*. Multi-responsive hydrogel actuator with photo-switchable color changing behaviors[J]. Dyes and Pigments, 2020, 174: 108042.

[21] Shang Y X, Liu Y X, Chen H X, *et al*. NIR-responsive structural color hydrogel microchannel for self-regulating microfluidic system[J]. Applied Materials Today, 2021, 24: 101115.

[22] Tang J Y, Ren Y Y, Feng J C. Fluorescence-color-changing biomimetic tough films with simultaneous shape-deformation triggered by pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135932.

[23] Dai L, Ma M, Xu J K, *et al*. All-lignin-based hydrogel with fast pH-stimuli responsiveness for mechanical switching and actuation[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32: 4324-4330.

[24] 张鑫. 多功能水凝胶驱动器的制备及其在仿生血管的应用[D]. 广州: 南方医科大学, 2023.
Zhang X. Preparation of multifunctional hydrogel actuator and its application in biomimetic blood vessel[D]. Guangzhou: Southern Medical University, 2023.

[25] Kuenstler A S, Lahikainen M, Zhou H, *et al*. Reconfiguring gaussian curvature of hydrogel sheets with photoswitchable host-guest interactions[J]. ACS Macro Letters, 2020, 9: 1172-1177.

[26] Satoh T, Sumaru K, Takagi T, *et al*. Fast-reversible light-driven hydrogels consisting of spirobenzopyran-functionalized poly(N-isopropylacrylamide)[J]. Soft Matter, 2011, 7: 8030-8034.

[27] 钱思佳, 聂慧君, 李申振, 等. 光响应性高分子的合成与应用[J]. 中国科学(化学), 2019, 49(5): 704-715.
Qian S J, Nie H J, Li S Z, *et al*. Synthesis and application of photo-responsive polymers[J]. Scientia Sinica Chimica, 2019, 49 (5): 704-715.

[28] Jaeger S, Steinert T, Uhlmann C, *et al*. Dissociation in patients with borderline personality disorder in acute inpatient care - a latent profile analysis.[J]. Comprehensive psychiatry, 2017, 78: 67-75.

[29] Huang K, Wu H Y, Jiang F, *et al*. On the near-infrared light-responsive and mechanical properties of PNIPAM-based nanocomposite hydrogels[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 156: 228-233.

[30] Wang Y, Zhang Z H, Chen H X, *et al*. Bio-inspired shape-memory structural color hydrogel film[J]. Science Bulletin,

2022, 67: 512-519.

[31] Shang H, Le X X, Si M Q, *et al*. Biomimetic organohydrogel actuator with high response speed and synergistic fluorescent variation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132290.

[32] Wang R J, Lu W, Zhang Y, *et al*. Lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels for bio- inspired shape/color switchable actuation through local diffusion of Tb^{3+}/Eu^{3+} ions[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 108086.

[33] Zuo X L, Wang S F, Zhou Y, *et al*. Fluorescent hydrogel actuators with simultaneous morphing- and color/brightness- changes enabled by light-activated 3D printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 447: 137492.

[34] Wu S S, Shi H H, Lu W, *et al*. Aggregation- induced emissive carbon dots gels for octopus-inspired shape/color synergistically adjustable actuators[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 21890-21898.

[35] Feng X Z, Wang C, Shang S B, *et al*. Multicolor fluorescent cellulose hydrogels actuators: Lanthanide- ligand metal coordination, synergetic color- changing and shape- morphing, and antibacterial activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138356.

[36] Yang Y, Tian F, Wang X L, *et al*. Biomimetic color- changing hierarchical and gradient hydrogel actuators based on salt-induced microphase separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 48428-48436.

[37] Wu M X, Zhang Y J, Liu Q, *et al*. A smart hydrogel system for visual detection of glucose[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 142: 111547.

[38] Zhang Z H, Chen Z Y, Wang Y, *et al*. Bioinspired conductive cellulose liquid- crystal hydrogels as multifunctional electrical skins[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117: 18310-18316.

[39] Wei S X, Lu W, Le X X, *et al*. Bioinspired synergistic fluorescence- color- switchable polymeric hydrogel actuators[J]. Angewandte Chemie, 2019,131: 16389-16397.

[40] Shi H H, Wu S S, Si M Q, *et al*. Cephalopod-inspired design of photomechanically modulated display systems for on - demand fluorescent patterning[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2270032.

[41] Saraydın D, Işıkver Y. Calculations of the magnitude of responsivities in pH-, temperature-and ion-responsive hydrogels [J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103253.

[42] Liu Z, Faraj Y, Ju X J, *et al*. Nanocomposite smart hydrogels with improved responsiveness and mechanical properties: a mini review[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56: 1306-1313.

Progress in Research of Dual Function Hydrogel with Simultaneous Shape-Color Switching

Yicheng Wang, Yulin Liu, Yuna Han, Xiangrui Guo, Yun Ding

(*Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: Many organisms in nature can change their shape and color at the same time for camouflage and reproduction, etc. From the perspective of biomimicry, the development of bifunctional hydrogels with simultaneous color-shape switching can help to further promote the development of biomimetic materials, and to overcome the problem of poor functional integration of hydrogels. This study categorized the deformation-chromatic bifunctional hydrogels according to the source of stimulation, discussed the preparation of bifunctional hydrogels with pH, light, ionic, and thermal stimulation and their application prospects, and focused on the mechanism of realizing synergistic morphing-color-changing. It is also pointed out that the future development of deformation-chromatic bifunctional hydrogels can further realize more complex and precise synergistic responses through diversified structural designs and quantitative analysis of deformation- chromatic synergism, so as to expand their application potential in more fields.

Keywords: hydrogels; smart materials; deformation-discoloration; stimulus response; actuators