

· 研究论文 ·

多重响应型双网络光子晶体水凝胶的制备及性能

章 超 冯光娜 陈 涛 陈 飞 赵海利*

(昆明理工大学化学工程学院 昆明 650504)

摘 要 以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)为聚合反应单体,壳聚糖季铵盐(QCS)为第二网络组分制备由P(AA-co-AM)第一网络和QCS第二网络构成的双网络水凝胶膜,采用扫描电子显微镜(SEM)和万能拉伸试验机对所制备水凝胶膜的表面形貌和力学性能进行表征分析,结果表明双网络结构能够有效增强水凝胶在干燥过程中的抗收缩及抗破损能力,且双网络间的协同增强效应能显著提升水凝胶的断裂韧性与抗拉强度;同时,QCS的引入还能在有效抑制水凝胶过度溶胀的同时增强其保水性能.采用改进的Stöber方法合成SiO₂纳米颗粒,之后通过垂直沉积法和模板刻蚀法依次制备SiO₂光子晶体模板和双网络光子晶体水凝胶膜,该膜能够响应拉伸应变而呈现出明显的结构色变化.通过在反应体系引入苯硼酸以赋予水凝胶膜多重刺激响应特性,结果表明所制备的光子晶体水凝胶膜可通过结构色变化实现对糖溶液的可视化检测.得益于优异的力学性能以及对机械力和糖类物质的双重响应特性,本研究所制备的光子晶体水凝胶在可穿戴器件和可视化健康检测等领域展现出巨大的应用前景.

关键词 光子晶体水凝胶;双网络结构;应变响应;糖响应

引用: 章超,冯光娜,陈涛,陈飞,赵海利.多重响应型双网络光子晶体水凝胶的制备及性能.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26084.

Citation: Zhang, C.; Feng, G. N.; Chen, T.; Chen, F.; Zhao, H. L. Preparation and properties of multi-responsive double-network photonic crystal hydrogels. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26084.

响应型光子晶体水凝胶融合了光子晶体的结构色特性和水凝胶的环境响应性,可将温度^[1]、pH值^[2]、离子强度^[3]、应力^[4]和溶剂浓度^[5]等外界刺激转化为肉眼识别的颜色信号,在可视化传感^[6]、生物医学检测^[7]、柔性光子器件^[8]及智能穿戴^[9]等领域展现出巨大的应用潜力.传统单网络结构水凝胶存在力学性能不足、吸水溶胀后强度劣化及检测精度低等问题,在外界刺激循环作用下容易出现内部结构失稳,从而导致光学信号的衰减甚至功能的失效^[10].双网络结构水凝胶通常由刚性高交联第一网络和柔性低交联第二网络构成,两种网络的互穿协同能够显著提升材料

的强度、韧性、抗疲劳性及结构稳定性^[11~13].将双网络结构与光子晶体的周期性有序结构相结合,能够实现水凝胶光学特性与力学性能的双重优化,成为光子晶体水凝胶研究的重要方向^[14].

随着光子晶体水凝胶研究的不断深入及其应用领域的持续拓展,具有单一响应功能的水凝胶已经不能满足复杂场景下传感与检测的多元化需求.因此,越来越多研究者通过在水凝胶网络结构中引入多种刺激响应单元以实现水凝胶的多重响应特性^[15~18].例如,天津科技大学Wang团队^[19]通过将羧化碳量子点、羟乙基纤维素和聚丙烯酸钙共聚物相结合,制备具有光、应力和pH

2026-03-21收稿,2026-05-26录用, 网络出版.

基金项目:云南省基础研究计划面上项目(项目号202501AT070306).

* 通信联系人, E-mail: hlzhao@kust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26084; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7637

值多重响应能力的复合导电水凝胶. 得益于水凝胶良好的柔韧性和光子晶体结构独特的光学响应特性, 光子晶体水凝胶已被广泛用于智能可穿戴健康检测设备, 以实现对人体运动状态、体温等生理信号的实时监测^[20]. 葡萄糖作为生物体重要的能量物质和代谢基础, 其浓度的实时监测对于糖尿病的诊断与管理至关重要^[21]. 传统葡萄糖检测方法通常操作复杂且易引起疼痛和潜在的感染风险, 响应性光子晶体水凝胶则能够为构建无创、实时、可视化的葡萄糖传感平台提供全新解决方案^[22,23].

本研究基于具有良好力学性能的壳聚糖季铵盐(QCS)和糖响应特性的苯硼酸制备了具有双网络结构的多重响应光子晶体水凝胶. 制备了以P(AA-co-AM)作为第一网络、QCS作为第二网络的双网络结构水凝胶, 扫描电子显微镜(SEM)及力学性能测试结果表明QCS的引入能够增强水凝胶在干燥过程中的抗收缩及抗破损能力, 且双网络间的协同增强效应能显著提升水凝胶的断裂韧性与抗拉强度. 此外, QCS的引入还能在有效抑制水凝胶过度溶胀的同时增强其保水性能. 通过垂直沉积法诱导SiO₂纳米颗粒自组装形成光子晶体模板, 在其中填充水凝胶预聚液并加热固化, 之后刻蚀SiO₂得到双网络光子晶体水凝胶膜. 得益于双网络水凝胶优异的力学性能和光子晶体结构独特的带隙特性, 所制备的水凝胶膜在拉伸应变作用下呈现出明显的结构色变化. 通过在反应体系引入苯硼酸以赋予水凝胶膜多重刺激响应特性, 结果表明所制备的光子晶体水凝胶膜可通过结构色变化实现对糖溶液的可视化检测且具有浓度敏感性. 相关研究工作对双网络结构光子晶体水凝胶膜在可视化传感、实时健康检测等领域的应用具有重要的指导意义.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

丙烯酸(AA, 纯度>99%)、丙烯酰胺(AM, 纯度>99%)、原硅酸四乙酯(TEOS, 99.99%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS, 分析试剂)、壳聚糖季铵盐(QCS, 取代度 95%)和氢氟酸(HF, 40 wt%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 过硫酸钾(KPS, 纯度≥99.5%)、磷酸盐缓冲液(PBS, pH 7.4, 无菌)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 3-甲基丙烯酰胺基苯硼酸

(MAPBA, 纯度>97%, 分子量 205.02)购自上海毕得医药科技有限公司; 氨水(25 wt%)购自四川西陇科学有限公司; 无水乙醇(99.97%)购自天津市致远化学试剂有限公司. 所有试剂未经纯化直接使用. 去离子水由实验室超纯水机(电阻率 18.2 MΩ·cm)制备.

1.2 光子晶体模板制备

将 25 mL 去离子水、4 mL 氨水和 21 mL 无水乙醇均匀混合后得到 A 溶液, 将 7 mL TEOS 和 43 mL 无水乙醇均匀混合后得到 B 溶液. 然后将 B 溶液置于恒温水浴锅中, 在转速 1500 r/min 下搅拌混合并加热至 30 °C, 待温度稳定后快速将 A 溶液加入其中, 继续搅拌 2 min 后降低转速至 750 r/min, 反应 5 h 得到乳白色溶液. 之后离心分离所得溶液并用乙醇洗涤 3 次, 在 80 °C 下干燥 6 h 使乙醇、氨气等完全挥发得到 SiO₂ 纳米颗粒. 通过调节反应温度可以对纳米粒径尺寸进行调控.

以 0.3 wt% 的浓度将上述 SiO₂ 纳米颗粒分散在无水乙醇中, 用去离子水和无水乙醇洗净玻璃片表面并用氮气干燥, 之后将其垂直放入盛有 SiO₂ 乙醇分散液的烧杯中. 伴随乙醇蒸发, 在毛细管力作用下 SiO₂ 纳米颗粒在玻璃片上自组装形成光子晶体模板. 整个过程在恒温恒湿环境中(温度: 25 °C, 相对湿度: 60%)进行. 最后, 将光子晶体模板放入 120 °C 的烘箱中烧结 2 h 以提高其机械性能.

1.3 双网络结构水凝胶膜的制备

首先将 2 mL AA、1 g AM、0.015 g BIS 和 0.05 g KPS 依次加入 10 mL 去离子水中并振荡混合均匀, 之后将 0.52 g QCS 加入所得混合溶液, 超声处理 10 min. 其中 AA、AM 为聚合反应单体, QCS 为第二网络构筑组分, BIS 作为交联剂, KPS 作为聚合反应引发剂. 将上述所得混合物在 40 °C 下磁力搅拌 4 h, 以得到半交联型预聚体溶液. 最后在 70 °C 下聚合反应 1.5 h 得到具有双网络结构的水凝胶膜. 以不含 QCS 的反应溶液制备单网络结构水凝胶膜作为对照组.

1.4 双网络结构光子晶体水凝胶膜的制备

将前述半交联型预聚体溶液注入光子晶体模板并在 70 °C 下聚合反应 1.5 h. 之后将复合膜浸入去离子水中, 使其脱离玻璃片表面. 将得到的复合膜在体积分数 5% 的 HF 溶液中浸泡 30 min 以去除 SiO₂ 颗粒. 用去离子水彻底清洗后, 得到反

蛋白石结构光子晶体水凝胶膜. 对于糖响应光子晶体水凝胶膜的制备, 在上述半交联型预聚体溶液中加入 0.4 g MAPBA, 借助探头超声振荡 10 min 后通过磁力搅拌 2 h 得到均匀混合液. 然后将混合液注入光子晶体模板进行聚合反应, 之后刻蚀 SiO₂ 模板.

1.5 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS, SIGMA 300)对 SiO₂ 纳米颗粒、PC 模板和水凝胶膜的微观结构进行表征(水凝胶膜拍摄前进行真空冷冻干燥). 采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国 Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS20)表征双网络结构水凝胶膜的分子结构, 测试范围为 400~4000 cm⁻¹. 采用电子万能拉伸试验机(美国 INSTRON, 5982)表征水凝胶的力学性能. 采用微型光纤光谱仪(杭州晶飞科技有限公司, FLA6500 系列)表征光子晶体水凝胶膜的反射光谱, 光源发出的光垂直于样品表面入射. PC 模板和水凝胶膜的数字照片均通过 OPPO A93s 5G 智能手机拍摄获得. 水凝胶膜的吸水率通过式(1)计算:

$$Q = \left(\frac{w_s - w_d}{w_d} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_d (mg) 为所制得水凝胶的初始重量; w_s (mg) 为水凝胶放入环境温度为 15 °C 的纯水中, 每隔 1 h 将水凝胶取出用干净的纱布吸干多余水后测得的重量. 水凝胶膜的脱水率由式(2)计算:

$$Q = \left(\frac{w_1 - w_d}{w_d} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, w_d (mg) 为溶胀平衡后的水凝胶放入空气中的初始重量; w_1 (mg) 为水凝胶放入空气中后每隔 1 h 测得的重量.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 纳米颗粒的合成及自组装

采用改进的 Stöber 法合成单分散 SiO₂ 纳米颗粒, 如图 1(a)所示. 研究了反应温度对纳米颗粒粒径的影响, 从图 1(b)可以看出, 反应温度升高会导致 SiO₂ 纳米颗粒粒径明显减小. 反应温度为 20 °C 时, SiO₂ 粒径为 470 nm, 当温度升高到 40 °C, 颗粒粒径减小到 257 nm. 这是由于温度升高会加快氨水的挥发速率, 削弱其对 TEOS 水解与缩聚反应的催化作用, 进而抑制 SiO₂ 纳米微球的生长. 值得注意的是, 低温条件下获得的纳米颗粒粒径较大, 但粒径分布宽、尺寸不均匀, 这是因为低温下反应物扩散速度较慢, 从而导致

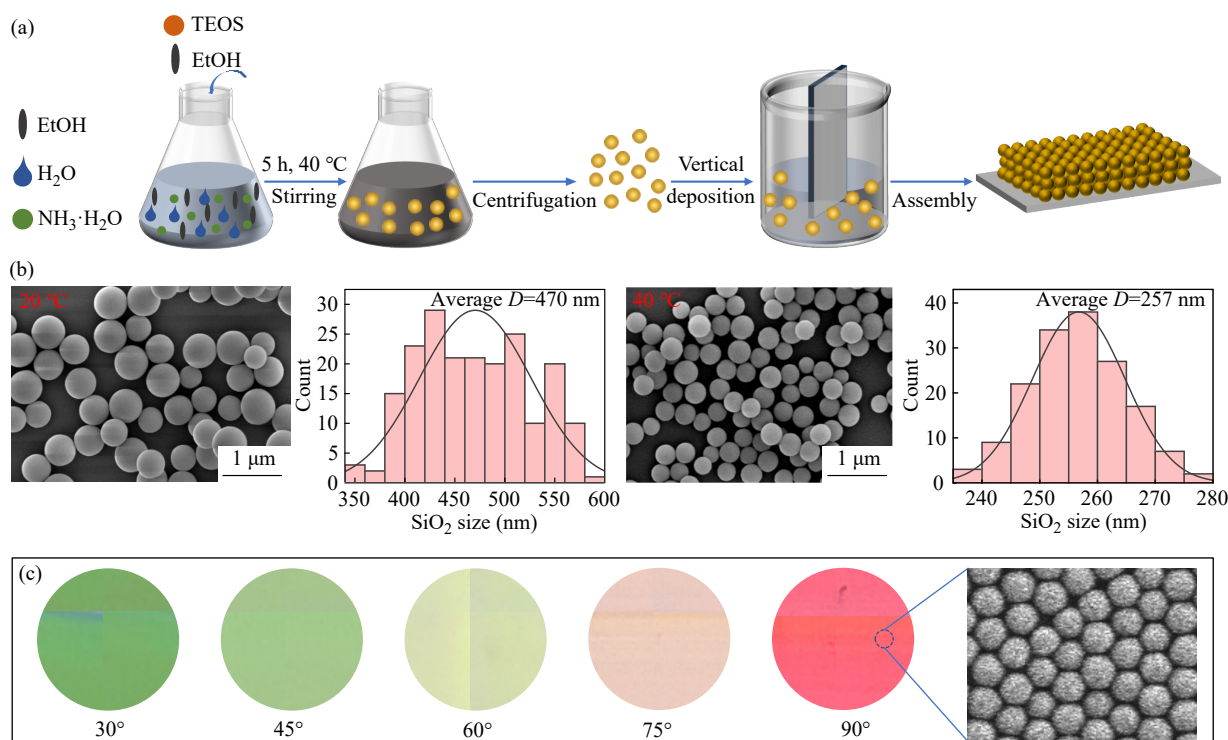


Fig. 1 (a) Schematic diagram of the synthesis of SiO₂ nanoparticles and fabrication of the SiO₂ photonic crystal (PC) template; (b) SEM images and corresponding particle size distribution of SiO₂ nanoparticles synthesized at different temperatures; (c) Digital photographs of PC template at different angles.

非均匀成核与生长. 进一步通过垂直沉积法诱导纳米颗粒自组装以形成具有周期性有序结构的光子晶体模板, 研究了光子晶体模板的角度依赖性. 如图1(c)所示, 当从不同角度观察时, 光子晶体模板表面颜色发生了显著变化. 当观测角度为 30° 时, 反射深绿色的光, 当逐渐增大观测角度到 90° (垂直于薄膜表面), 反射光的颜色从深绿色依次变为浅绿色(45°)、黄绿色(60°)、浅橙色(75°)和红色(90°). 上述结果表明, 所制备的光子晶体模板具有明显的角度依赖性, 其本质源于布拉格衍射定律(式3):

$$\lambda = 2nds\sin\theta \quad (3)$$

式中, λ 为反射光波长, n 为光子晶体的有效折射率, d 为晶面间距, θ 为入射光与晶面之间的夹角. 随着观测角度 θ 增大, $\sin\theta$ 值增大, 导致反射波长发生红移, 从而在视觉上呈现出从绿色

到红色的连续色彩变化. 这一现象不仅直观证实了 SiO_2 纳米颗粒已成功组装为高度有序的光子晶体结构, 还表明其光子带隙位置对外部观测角度具有高度敏感性, 为其在角度传感器、信息加密与防伪等领域的应用提供了重要依据.

2.2 双网络水凝胶膜制备及性能研究

图2(a)为双网络结构水凝胶制备流程图, 其中以 $\text{P}(\text{AA-co-AM})$ 作为第一网络, QCS作为第二网络. 为进行对比分析, 制备了不含QCS的AA/AM水凝胶. 图2(b)和2(c)分别为所制备的AA/AM和AA/AM/QCS水凝胶膜表面的SEM图像和对应的截面图. 由图可见, 对于AA/AM水凝胶膜, 其表面相对粗糙且具有明显的褶皱结构, 而AA/AM/QCS水凝胶膜则具有光滑的表面. 从截面图中可以看出, AA/AM/QCS水凝胶的结构较为紧实. 该结构有助于水凝胶在干燥过程中抵抗

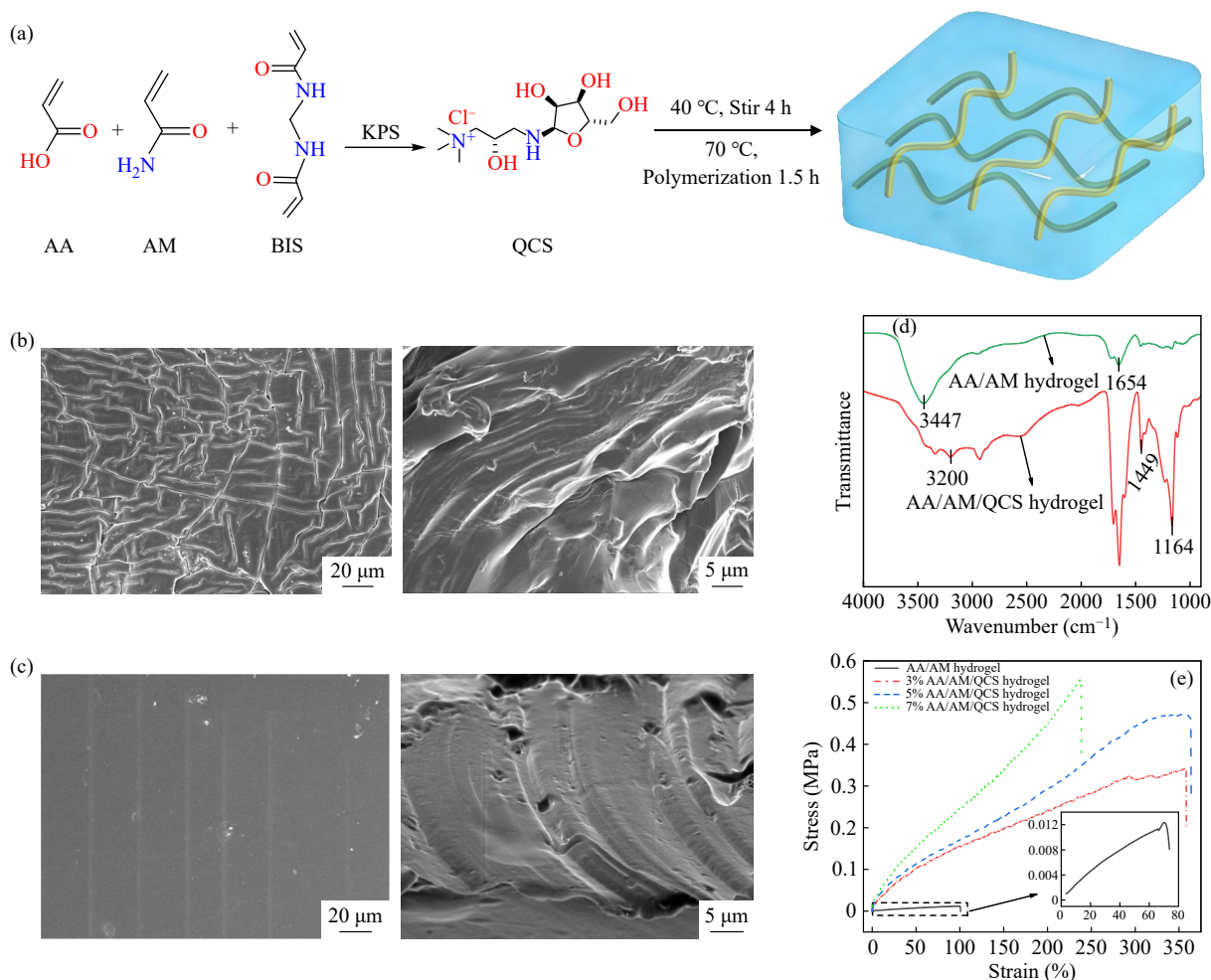


Fig. 2 (a) Schematic diagram of the synthesis of double network structure hydrogel; The surface and cross-sectional SEM images of the AA/AM (b) and AA/AM/QCS (c) hydrogels; FTIR spectra (d) and stress-strain curves (e) of the AA/AM and AA/AM/QCS hydrogels with different QCS contents.

收缩和破坏. 通过相关研究可知^[24-26], QCS 通过氢键、静电相互作用和链缠结参与构建双网络结构. 进一步分析 2 种水凝胶的化学组成, 图 2(d) 为 FTIR 光谱图. 对于 AA/AM 水凝胶, 在 3447 cm^{-1} 处的宽峰对应羟基($-\text{OH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)的伸缩振动, 在 1654 cm^{-1} 处的特征峰则归因于羧基和酰胺基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[27]. 引入 QCS 后, 在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处出现更宽的特征峰, 表明羟基和氨基的含量增加; 在 1449 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰, 在 1164 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰. 此外, QCS 的引入引起部分特征峰发生位移或增强, 表明其与 $\text{P}(\text{AA-co-AM})$ 水凝胶网络之间发生了化学或物理相互作用. 对 AA/AM 和不同 QCS 含量的 AA/AM/QCS 水凝胶的力学性能进行测试分析, 如图 2(e) 所示. 由图可知, AA/AM 水凝胶具有较低的拉伸强度(13 kPa)和断裂伸长率(88%), 而加入 QCS 后水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到 334 kPa 和 366% . 相较于单网络水凝胶, 双网络水凝胶的拉伸强度提升了 24.7 倍, 断裂伸长率提高了 3.2 倍, 这得益于互穿网络的

协同增强作用. 同时, 随着 QCS 含量增加, 水凝胶的拉伸强度逐渐从 0.3 MPa 增大到 0.55 MPa , 提高了 0.83 倍. 最大断裂伸长率呈现出先增大后减小的趋势, 其中 5% QCS 表现出最高的断裂伸长率. 该结果表明, 提高 QCS 含量有助于增强水凝胶的拉伸强度, 但过高的 QCS 含量会限制聚合物链段运动, 从而不利于断裂伸长率的进一步提高. 此外, QCS 能够为水凝胶体系提供高的强度和刚性, 而聚丙烯酰胺则赋予其良好的延展性和韧性, 使得在受力过程中水凝胶可通过牺牲键有效耗散能量, 从而显著增强水凝胶的断裂韧性和抗拉强度.

光子晶体水凝胶膜的吸水性能是实现其传感功能的关键, 通过吸水溶胀调控其晶格间距, 进而产生可视化的颜色响应; 而过高的吸水膨胀率则会破坏其有序结构的同时导致力学性能下降. 为了研究 QCS 对水凝胶溶胀性能的影响, 制备了 QCS 质量分数为 3%、5% 和 7% 的双网络水凝胶并对其进行溶胀测试. 从图 3(a) 中可以看出, AA/AM 水凝胶的吸水率随时间增长而显著增大,

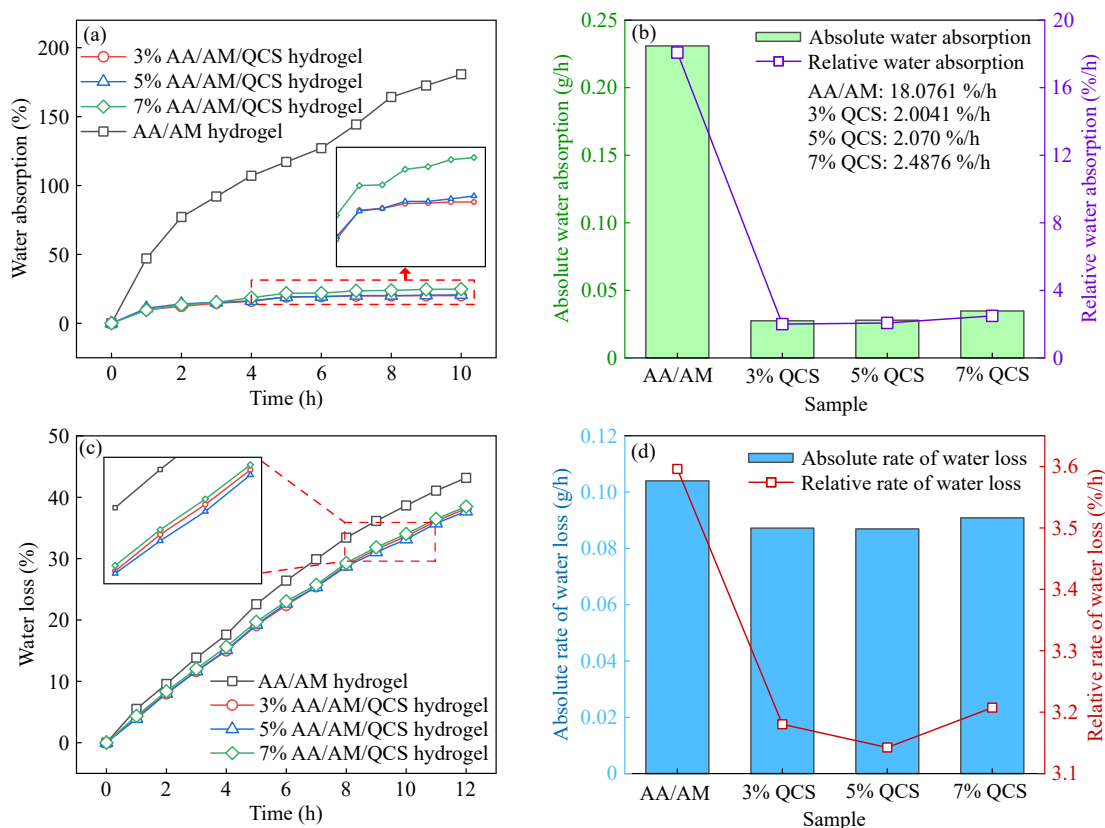


Fig. 3 Swelling curves (a) and water absorption rates (b) of AA/AM hydrogel and AA/AM/QCS hydrogels with different QCS mass fractions; (c) Water loss curves versus time for AA/AM hydrogel and AA/AM/QCS hydrogels with different QCS mass fractions, and (d) their water loss rate.

而 AA/AM/QCS 水凝胶的吸水率在 5 h 左右逐渐达到平衡状态, 表明具有双网络结构的 AA/AM/QCS 水凝胶比单网络 AA/AM 水凝胶具有更快达到溶胀平衡的能力. 尽管 AA/AM 水凝胶具有较高的吸水速率(可达 18 %/h), 但因缺乏有效的能量耗散机制, 过度吸水易导致其力学性能严重下降; 而 AA/AM/QCS 的双网络结构能有效抑制过度溶胀, 维持其结构和性能稳定. 如图 3(b)所示, 随着 QCS 含量的增加, 水凝胶的平均吸水速率呈现逐渐增大趋势, 其中 QCS 质量分数 7% 的水凝胶的吸水速率较 3% 的提升约 24%. 产生这种结果的原因是 QCS 引入了大量带正电荷的季铵基团($-N^+(\text{CH}_3)_3$), 该基团具有极强的亲水性, 使得水凝胶体系中亲水基团数量随 QCS 含量增大而增加, 进而提高材料的吸水率.

此外, 研究了 QCS 含量对水凝胶保水性能的影响. 如图 3(c)和 3(d)所示, AA/AM 水凝胶的失水率为 3.6%/h, 而 3%、5% 和 7% QCS 含量水

凝胶的失水率分别为 3.18、3.14 和 3.21 %/h, 其中 5% QCS 含量的水凝胶具有最低的水损失速率. QCS 的引入使水凝胶的失水率降低了约 13%, 表明 AA/AM/QCS 水凝胶具有更强的保水性能. 这是因为双网络结构具有更高的交联密度, 促使水凝胶形成更为致密且稳定的网络结构, 从而增强其保水能力. 良好的保水性能为双网络结构水凝胶的长期使用稳定性提供了重要保障.

2.3 双网络光子晶体水凝胶膜制备及响应特性

通过模板刻蚀法制备了具有反蛋白石结构的光子晶体水凝胶膜, 如图 4(a)所示, 半交联型预聚液被缓慢注入 SiO_2 光子晶体模板后, 在毛细管力驱动下充分浸润并填充颗粒间隙, 之后将其置于烘箱中热聚合 1.5 h 使预聚液完成交联固化得到 SiO_2 -水凝胶复合膜. 最后采用氢氟酸水溶液选择性刻蚀去除 SiO_2 模板后, 得到具有规整反蛋白石结构的光子晶体水凝胶膜. 图 4(b)分别为

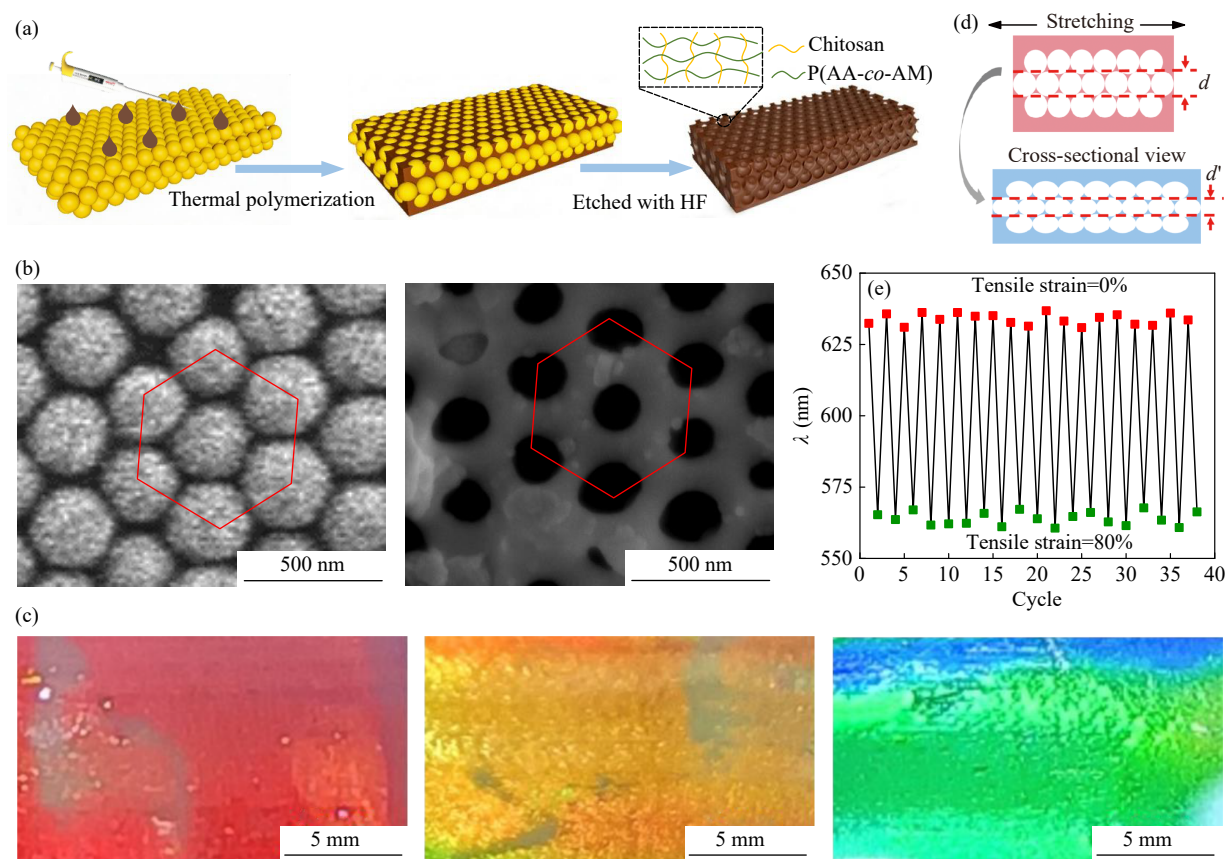


Fig. 4 (a) Schematic illustration of the fabrication of the PC hydrogel film with double network structure based on the SiO_2 template; (b) SEM images of the SiO_2 template and the resulting PC hydrogel film; (c) Digital photographs of the structural color changes of the PC hydrogel film under different strains; (d) Schematic diagram of lattice spacing changes in PCs caused by stretching; (e) Cyclic stretching response and corresponding reflection wavelength.

SiO₂ 光子晶体模板和光子晶体水凝胶膜表面的 SEM 图像. 得益于周期性有序的反蛋白石结构, 所制备的光子晶体水凝胶膜表面呈现出明亮的结构色(吸水溶胀状态下). 研究了光子晶体水凝胶膜表面结构色响应不同拉伸应变的变化情况, 如图 4(c) 所示. 在初始状态下, 水凝胶膜表面呈现红色; 当拉伸应变为 40% 时, 水凝胶膜变为橙黄色; 当拉伸应变增大到 80% 时, 膜表面反射颜色变为绿色. 根据布拉格衍射定律, 光子晶体结构晶格间距变化会导致其结构色发生变化, 拉伸应变作用下, 光子晶体水凝胶膜沿 z 轴的晶面间距变小, 从而导致其结构色发生蓝移(图 4(d)). 此外, 在 0% 和 80% 拉伸应变之间进行了循环拉伸实验(图 4(e)). 水凝胶膜的反射波长在约 630 和 560 nm 之间发生可逆切换, 且在多次循环过程中波长变化基本保持稳定, 未出现明显衰减或漂移. 该结果表明, 水凝胶膜在反复拉伸和释放过

程中仍能保持稳定的结构色响应, 具有良好的可逆性、循环稳定性和耐久性. 这得益于其弹性网络结构可有效支持拉伸诱导的光学响应恢复, 为其在可重复机械刺激响应器件中应用提供了依据.

为了赋予水凝胶膜多重刺激响应特性, 在反应体系中引入了具有糖响应能力的苯硼酸基团. 如图 5(a) 所示, 苯硼酸基团可与糖类分子中的顺式邻二醇发生特异性、可逆的共价结合, 形成五元或六元环状硼酸酯结构, 引发水凝胶的溶胀行为发生变化, 进而改变光子晶体晶格间距以实现糖响应. 研究了苯硼酸功能化的光子晶体水凝胶膜对葡萄糖和葡聚糖的响应行为. 在室温条件下将葡萄糖、葡聚糖分别溶于 pH=7.4 的 PBS 缓冲液以制备葡萄糖和葡聚糖缓冲液. 从图 5(b) 中可以看出, 随着葡萄糖/葡聚糖浓度的增大, 水凝胶膜的颜色发生明显的变化. 对于葡萄糖缓冲

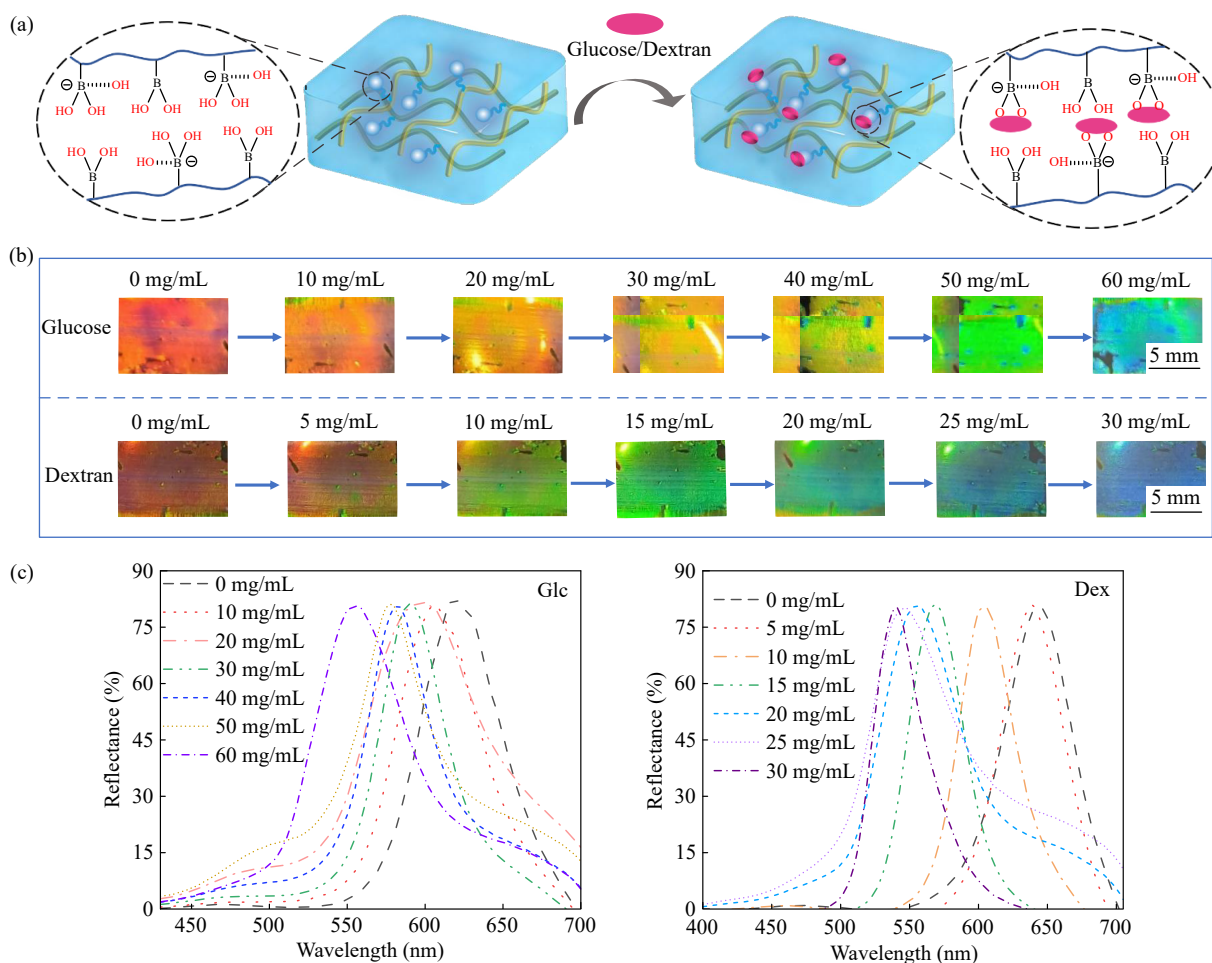


Fig. 5 (a) Schematic diagram of specific interaction between phenylboronic acid and sugar molecules; The structural color change (b) and reflection spectra (c) of the PC hydrogel functionalized with phenylboronic acid under different glucose and dextran concentrations.

液,随着浓度升高,膜的颜色由橙红色逐渐向蓝绿色转变;对于葡聚糖缓冲液,膜的颜色则从橙红色逐渐向蓝色过渡.产生以上现象的原因是苯硼酸基团与顺式邻二醇的特异性结合改变了水凝胶网络中的亲疏水平衡和渗透压状态,使水凝胶发生脱水收缩,导致反蛋白石结构的孔间距减小,进而使得水凝胶膜反射的结构色发生蓝移.图5(c)分别为光子晶体水凝胶膜在不同浓度葡萄糖和葡聚糖溶液中的反射光谱.从图中可以看出,随着葡萄糖浓度从0 mg/mL升高到60 mg/mL时,水凝胶膜的反射波长从630 nm逐渐蓝移到550 nm;相较于葡萄糖,水凝胶膜对葡聚糖的响应更灵敏,随着其浓度从0 mg/mL增加到30 mg/mL时,膜的反射波长就从660 nm蓝移至530 nm.水凝胶膜对葡萄糖和葡聚糖的响应性差异源于二者分子中顺式邻二醇含量的差异.

进一步研究苯硼酸功能化的水凝胶膜在葡萄糖和葡聚糖溶液中的动态响应行为,以评估其对

糖类分子的实时响应能力.如图6(a)所示,将膜置于50 mg/mL的葡萄糖缓冲液中时,膜的颜色在5 s内完成了从红棕色向黄绿色的转变.随着时间的推移(6~10 s),颜色进一步向青绿色过渡,随后在11~15 s内逐渐趋于稳定.该结果表明苯硼酸基团与葡萄糖分子中的顺式邻二醇结合后,水凝胶发生快速的脱水收缩及内部周期性结构间距的调整.对于20 mg/mL的葡聚糖缓冲液,水凝胶膜的颜色在10 s内发生了快速且显著的变化(图6(b)).在初始阶段(1~3 s),膜主要呈现为红棕色;随着时间推移(4~7 s),膜的颜色逐渐向黄绿色过渡;到10 s时,膜表面呈现出均匀且明亮的深绿色.以上结果表明,水凝胶膜在葡聚糖溶液中具有更快的响应速率.所制备的苯硼酸功能化光子晶体水凝胶膜在葡萄糖和葡聚糖溶液中明显的结构色变化赋予其在糖类物质可视化传感与检测中的巨大应用潜力.

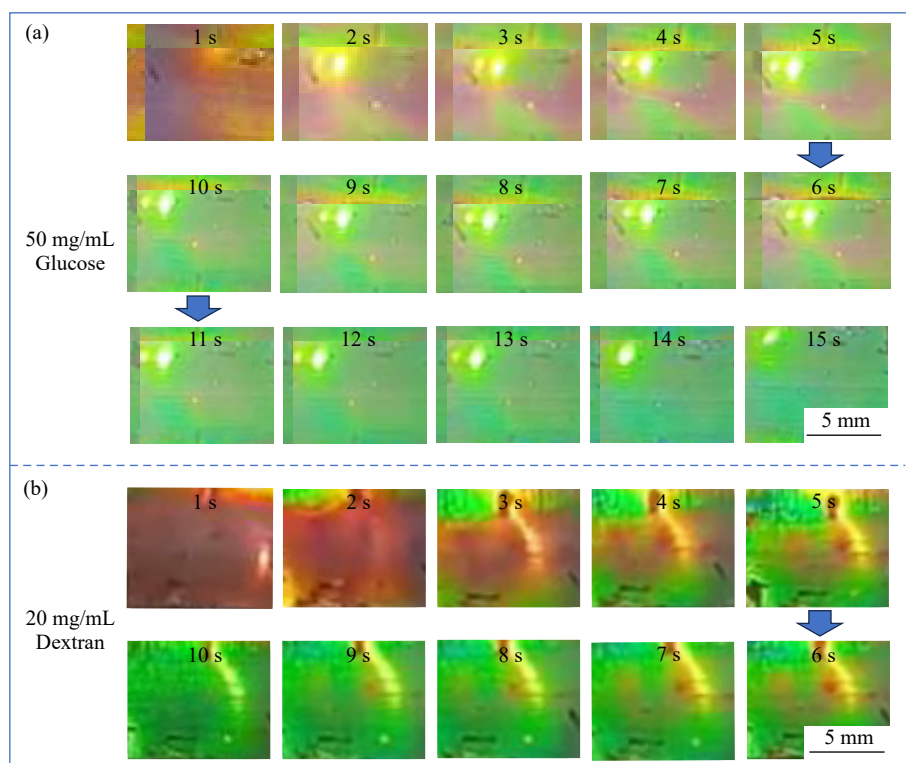


Fig. 6 The structural color change of the PC hydrogel functionalized with phenylboronic acid in (a) 50 mg/mL glucose and (b) 20 mg/mL dextran solutions.

3 结论

采用改进的Stöber法合成SiO₂纳米颗粒并通过垂直沉积法诱导其自组装形成SiO₂光子晶体

模板.高度有序的周期性结构使得所制备的光子晶体模板呈现出明亮的结构色并具有明显的角度依赖性.制备了由P(AA-co-AM)第一网络和QCS第二网络构成的双网络结构水凝胶,该结构赋予

了水凝胶在干燥过程中抵抗收缩和破坏的能力，同时互穿网络产生的协同增强效应可显著提升水凝胶的断裂韧性与抗拉强度。研究了双网络水凝胶膜的吸水和保水性能，结果表明 QCS 的引入能有效提高水凝胶的抗溶胀能力，保持其结构和性能稳定；此外，双网络结构具有较高的交联密度，使水凝胶形成相对致密的孔隙结构，从而增强其保水性能。采用模板刻蚀法制备了具有反蛋白石结构的双网络光子晶体水凝胶膜，双网络水凝胶优异的力学性能和光子晶体结构独特的带隙特性使得所制备的膜在拉伸应变作用下呈现出明

显的结构色变化。进一步将苯硼酸引入反应体系制备光子晶体水凝胶，结果表明苯硼酸基团与糖类分子中的顺式邻二醇的特异性结合使得所制备的水凝胶膜在葡萄糖和葡聚糖溶液中发生脱水收缩，引发光子晶体的晶格间距变化，从而导致膜的反射光谱发生明显的蓝移现象。得益于优异的力学性能以及对机械力和糖类物质的双重响应特性，本文所制备的光子晶体水凝胶在可穿戴器件和可视化健康检测等领域展现出巨大的应用前景。

REFERENCES

- 1 Iravani, S.; Varma, R. S. MXenes for bioinspired soft actuators: advancements in angle-independent structural colors and beyond. *Nano Micro Lett.*, **2024**, 16(1), 142.
- 2 Li, X. H.; Chen, Y. H.; Du, C. X.; Liao, X. J.; Yang, Y. Z.; Feng, W. Cholesteric liquid crystal elastomer coatings with brilliant structural colors and mechanochromic response fabricated by spray deposition. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(2), 2412298.
- 3 Han, B.; Rupam, T. H.; Chakraborty, A.; Saha, B. B. A comprehensive review on VOCs sensing using different functional materials: mechanisms, modifications, challenges and opportunities. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2024**, 196, 114365.
- 4 Tan, J. L.; Sun, J. J.; Ye, T.; Liu, H.; Liu, J. Y.; Wang, C. X. Bioinspired low-angle-dependent photonic crystal elastomer for highly sensitive visual strain sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(31), 41300–41309.
- 5 Jiang, S.; Zong, H.; Sun, Y. M.; Wu, Y.; Zhang, S. F.; Wu, S. L. Reprogrammable solvent-responsive photonic crystals via reversible ion storage and release toward self-erasable steganography. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(47), 64956–64966.
- 6 Chen, Q. S.; Wu, L. F.; Zhao, F.; Liu, B.; Wu, Z. Y.; Yu, R. Q. Construction of hybridization chain reaction induced optical signal directed change of photonic crystals-DNA hydrogel sensor and its visual determination for aflatoxin B1. *Food Chem.*, **2023**, 418, 135891.
- 7 Gong, Y. M.; Wang, H. B.; Luo, J. X.; Chen, J. W.; Qu, Z. Y. Research progress of bioinspired structural color in camouflage. *Materials*, **2024**, 17(11), 2564.
- 8 Lyu, Q. Q.; Lin, Z. Y.; Wang, P.; Zhang, L. B.; Zhu, J. T. Asymmetric and ultrasensitive structural color response in nanochain-embedded photonic composites. *Adv. Opt. Mater.*, **2025**, 13(3), 2402139.
- 9 Duan, H. W.; Peng, S. H.; He, S.; Tang, S. Y.; Goda, K.; Wang, C. H.; Li, M. Wearable electrochemical biosensors for advanced healthcare monitoring. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(2), 2411433.
- 10 Ma, Y.; Tang, Y. F.; Fan, J. W.; Sun, T. Y.; Qiu, X. Y.; Wei, L. X.; Zhang, X. L. A pH-responsive dual-network biopolysaccharide hydrogel with enhanced self-healing and controlled drug release properties. *RSC Adv.*, **2024**, 14(52), 38353–38363.
- 11 Hasan, N.; Bhuyan, M. M.; Jeong, J. H. Single/multi-network conductive hydrogels: a review. *Polymers*, **2024**, 16(14), 2030.
- 12 Li, G.; Leng, M. Y.; Wang, S. C.; Ke, Y. J.; Luo, W.; Ma, H. R.; Guan, J. G.; Long, Y. Printable structural colors and their emerging applications. *Mater. Today*, **2023**, 69, 133–159.
- 13 Yavari, N.; Azizian, S. Mixed diffusion and relaxation kinetics model for hydrogels swelling. *J. Mol. Liq.*, **2022**, 363, 119861.
- 14 Zhang, Z. K.; Hou, X. Y.; Li, M. Z.; Bioinspired real-time dynamic responsive structural colors. *Polym. Sci. Technol.*, **2025**, 1(9), 748–771.
- 15 Zheng, W. X.; Wang, Z. B.; Zhang, M. N.; Niu, Y. X.; Wu, Y. C.; Guo, P. X.; Zhang, N.; Meng, Z. H.; Murtaza, G.; Qiu, L. L. Bio-inspired photoelectric dual-mode sensor based on photonic crystals for human motion sensing and monitoring. *Gels*, **2024**, 10(8), 506.

- 16 Ke, A. J.; Li, C. H.; Dong, B. H.; Zhang, X. Y. Biomimetic photonic crystal double-network hydrogel for visual and electrical dual signal bluetooth-enabled wearable sensor. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12(20), 7260–7269.
- 17 Li, S.; Wang, J. H.; Xiao, Y. S.; Dai, P. Y.; Wang, Y.; Zhang, H. Y.; Shan, G. H.; Jia, L. X. Chameleon-inspired structural color fabrics with photoelectric dual-signal outputs for human motion monitoring. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 692, 137538.
- 18 Ding, H.; Zhang, M. D.; Wang, X. C.; He, S.; Wang, X. K.; Chen, L. X. Colorimetric and fluorescent independent dual “signal on” biosensor for accurate detection of ochratoxin A based on aptamer-triggered biocatalytic reactions. *Anal. Chim. Acta*, **2024**, 1299, 342440.
- 19 Zhang, Y.; Luo, Y. M.; Nan, J.; Si, D. Y.; Zhang, Y. X.; Zhao, F. Y.; Su, Z. J.; He, F. J.; Wang, Q. Y.; Zhang, X. Q.; Pang, Q. C.; Zhang, H. F.; Wang, X. C. Multi-responsive hydrogels based on carboxylated carbon quantum dots. *Small*, **2025**, 21(50), e09965.
- 20 Liu, H. Y.; Wang, Y.; Shi, Z. K.; Tan, D.; Yang, X. C.; Xiong, L. H.; Li, G.; Lei, Y. F.; Xue, L. J. Fast self-assembly of photonic crystal hydrogel for wearable strain and temperature sensor. *Small Meth.*, **2022**, 6(7), 2200461.
- 21 Hossain, F.; Doyle, S.; Serpe, M. J. Method for glucose and fructose quantitation in beverages using an off-the-shelf glucose test strip. *ACS Sens.*, **2024**, 9(2), 971–978.
- 22 Wen, J. Y.; Wang, X.; Yu, H. R.; Lv, X. B.; Liang, T.; Cheng, C. J. A phenylboronic acid-based smart photonic crystal hydrogel sensor for colorimetric detection of glucose. *New J. Chem.*, **2024**, 48(5), 2166–2174.
- 23 Yang, X. X.; Chai, L. J.; Huang, Z.; Zhu, B.; Liu, H. Y.; Shi, Z. T.; Wu, Y.; Guo, L.; Xue, L. J.; Lei, Y. F. Smart photonic crystal hydrogels for visual glucose monitoring in diabetic wound healing. *J. Nanobiotechnol.*, **2024**, 22(1), 618.
- 24 Zhang, J. N.; Mohd Said, F.; Lv, R. X.; Daud, N. F. S.; Jing, Z. X. Biocompatible quaternized chitosan-based nanocomposite hydrogels with antibacterial and rapid hemostatic properties. *RSC Adv.*, **2025**, 15(37), 30202–30216.
- 25 You, J.; Xie, S. Y.; Cao, J. F.; Ge, H.; Xu, M.; Zhang, L. N.; Zhou, J. P. Quaternized chitosan/poly(acrylic acid) polyelectrolyte complex hydrogels with tough, self-recovery, and tunable mechanical properties. *Macromolecules*, **2016**, 49(3), 1049–1059.
- 26 Sennakesavan, G.; Mostakhdemin, M.; Dkhar, L. K.; Seyfoddin, A.; Fatihhi, S. J. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties-A review. *Polym. Degrad. Stab.*, **2020**, 180, 109308.
- 27 Chu, Y. Z.; Lin, C. Y.; Zhang, Y. S.; Yeh, M. Y. Temperature-responsive hydrogels with adaptive coloration and superior mechanical performance. *J. Mater. Chem. C*, **2025**, 13(38), 19884–19893.

Research Article

Preparation and Properties of Multi-responsive Double-network Photonic Crystal Hydrogels

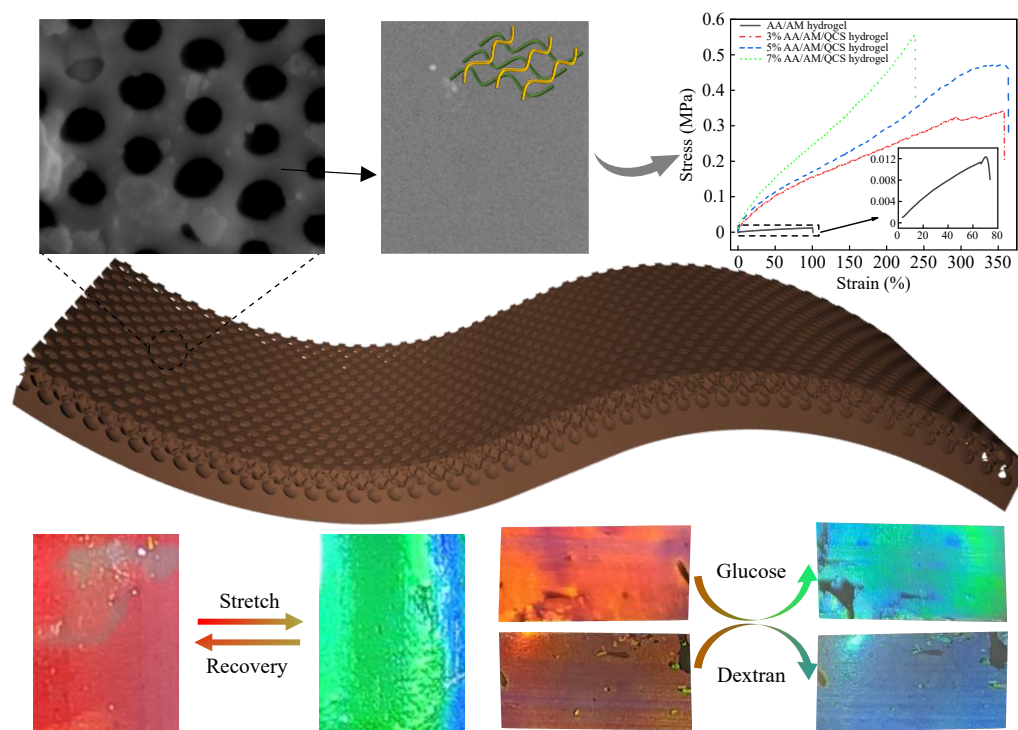
Chao Zhang, Guang-na Feng, Tao Chen, Fei Chen, Hai-li Zhao*

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504)

Abstract A photonic crystal (PC) hydrogel film with a double-network structure and dual-responsive properties was prepared. Using acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as polymerizable monomers and quaternized chitosan (QCS) as the second-network component, the double network hydrogels composed of the first network of P(AA-co-AM) and the second network of QCS were prepared. Scanning electron microscopy (SEM) and a universal testing machine were used to characterize the surface morphology and mechanical properties of the hydrogel film. The results indicated that the double network structure can effectively prevent shrinkage and damage of the hydrogel in the drying process, thereby enabling it to retain a smooth and intact surface. Besides, the synergistic reinforcement effect between the two networks significantly improves the fracture toughness and tensile strength of the hydrogel film. Meanwhile, the introduction of QCS effectively inhibited excessive swelling and improved the water-retention capacity of the hydrogel. The Stöber method was used to synthesize SiO₂

* Corresponding author: Hai-li Zhao, E-mail: hlzhao@kust.edu.cn

nanoparticles, following by fabricating sequentially the SiO_2 PC template and double network PC hydrogel film *via* vertical deposition and sacrificial template methods. Due to the flexibility of the hydrogel and the photonic band gap of the PC, the prepared film exhibited distinct structural color changes under tensile strain. By introducing phenylboronic acid into the reaction system, the resulting PC hydrogel gained multi-stimulus responsive characteristics, allowing for the visual detection of sugar solutions *via* structural color changes. The prepared PC hydrogel film, with excellent mechanical properties and dual-stimuli-responsive behavior, exhibits great potential for applications in wearable devices and visual health monitoring.



Keywords Photonic crystal hydrogel; Double network structure; Strain response; Sugar response