

发光自愈合凝胶研究进展

曾海波, 杨少安 and 陈咏梅

Citation: 中国科学 : 化学 **47**, 285 (2017); doi: 10.1360/N032016-00095

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032016-00095>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/47/3>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[自愈合凝胶: 结构、性能及展望](#)

中国科学 : 化学 **42**, 741 (2012);

[含有四苯乙烯与苯丙氨酸二肽的凝胶因子: 凝胶形成与荧光可逆调控](#)

科学通报 **57**, 3014 (2012);

[红色有机电致发光材料研究进展](#)

科学通报 **48**, 2402 (2003);

[掺Mn²⁺离子纳米非晶SiO₂发光研究](#)

科学通报 **42**, 2567 (1997);

[用烷氧基化合物低温合成Al₂O₃-SiO₂:Eu³⁺,Bi³⁺发光体的研究](#)

科学通报 **35**, 1028 (1990);



评述

发光自愈合凝胶研究进展

曾海波^{1,2}, 杨少安^{1,2}, 陈咏梅^{1,2*}

1. 西安交通大学理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 西安 710049

2. 西安交通大学航天航空学院, 机械结构强度与振动国家重点实验室, 国际应用力学中心, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: chenym@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2016-05-03; 接受日期: 2016-07-19; 网络版发表日期: 2016-12-21

国家自然科学基金(编号: 11674263, 51173144, 51073127)、陕西省科学技术研究发展计划项目(编号: 2013KW14-02)、教育部留学人员回国启动基金(编号: 18920011)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20100201110040)、中央高校基本科研业务费和陕西省重点科技创新团队项目(编号: 2013KCT-05)资助

摘要 生物体内广泛存在的自愈合现象是生物体维持正常生命功能的重要因素。作为一种柔性智能材料, 自愈合凝胶因具有与生物体类似的可以修复受损的结构和功能的特性而受到了研究者们越来越多的关注。近年来, 多功能柔性材料的兴起对自愈合凝胶的性能提出了更高的要求, 也为设计新型自愈合凝胶材料提出了更大的挑战。赋予自愈合凝胶发光性能有助于推动柔性材料在生物医学(生物成像、药物运输及生物传感器等)和工程领域(光学开关、pH 传感器和热传感器等)中的广泛应用, 势必会引起研究者更多的关注。本文综述了发光自愈合凝胶的最新设计思路、性能和潜在应用, 并展望其未来发展前景。

关键词 凝胶, 发光, 自愈合, 动态建构化学

1 引言

高分子凝胶是一类能够在其三维网络结构中吸收大量溶剂, 溶胀但不溶解的典型柔性材料, 因其独特的物理化学性能(如黏弹性、生物相容性、保湿性等)以及广泛的功能可塑性(例如, 在分子骨架上修饰功能基团或在三维网络中掺杂功能性纳米材料而赋予凝胶环境响应性或智能性等)而受到关注^[1-3]。然而, 传统凝胶的力学性能普遍较低, 在使用过程中易于受损而产生裂纹, 严重影响其功能稳定性、使用安全性和服役寿命, 在一定程度上限制了它们的应用。近年来, 将生物体维持正常生命功能的自愈合概念(如从分子水平的 DNA 修复到宏观水平的软组织修

复)引入到高分子凝胶体系中, 得到具有仿生功能的自愈合凝胶引起了研究者的广泛关注^[4]。自愈合凝胶因具有与生物体类似的可以修复受损的结构和功能的特性而得到迅速发展。目前, 设计自愈合凝胶主要是基于非共价键(如氢键作用^[5-7]、配位相互作用^[8,9]、静电相互作用^[10-12]、主-客体作用^[13-15]、分子间多重作用^[16]等)和可逆动态共价键(如硼酸酯键^[17-19]、亚胺键^[20-22]、酰胺键^[23-25]、二硫键^[26,27]等)的原理进行设计。近期, 利用上述自愈合的原理不仅报道了较多的自愈合体系, 而且研究展示了自愈合凝胶在生物医学领域(如组织工程^[4,6]、细胞治疗^[28]、外科敷料等^[29])和工程领域(如涂料^[9,26]、密封剂^[6]等)的应用潜能。随着自愈合凝胶体系的增加及其应用范围的拓展, 具

引用格式: 曾海波, 杨少安, 陈咏梅. 发光自愈合凝胶研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 285-299

Zeng H, Yang S, Chen Y. Recent progress in luminescent self-healing gels. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 285-299, doi: 10.1360/N032016-00095

有外场响应(电^[30,31]、磁^[32-34]、光^[35]、温度^[36]、pH^[6,17]等)的功能性自愈合凝胶被逐渐提出。因此,设计将不同外场响应功能与自愈合性能于一体的凝胶材料引起了研究者的兴趣。这些功能更全面、安全性能更高的多功能、智能柔性凝胶材料能够通过调节自身的性质适应外界刺激变化,并且可使凝胶材料的多种功能发挥协同作用,显著推动了自愈合凝胶的基础研究,拓展了其应用潜能。其中,既具有自愈性能又具有发光性能的发光自愈合凝胶,作为一种新型的功能性自愈合凝胶,因集成发光凝胶在生物成像^[37,38]、光学开关^[39]、生物检测^[40,41]、温度检测^[42,43]、pH^[44,45]响应等方面的优势具有广泛潜在应用而受到关注。发光凝胶利用其发光性,能监测甚至响应体内的生理物质变化,也可进行原位跟踪药物释放,便于其在实际使用过程中的无损实时监控和检测^[41,46]。例如,Takeuchi等^[41]设计了一种基于葡萄糖响应的荧光水凝胶纤维,该水凝胶纤维可以在体内植入位置保持长时间(140 d)对不同葡萄糖浓度的实时荧光强度响应变化,且该水凝胶纤维具有可方便注射植入体内,使用后易于取出的优点。最近,Wang等^[47]基于天然荧光蛋白质修饰的丝胶和氧化的葡聚糖设计制备了一种利用酰胺键交联的可注射发光水凝胶,并将其作为体内药物输送的载体用于恶性黑色素瘤的治疗。其中发光丝胶不仅赋予该水凝胶荧光特性,可在体内成像,还可以监测追踪药物释放及水凝胶在体内的降解过程,实现了发光凝胶在生物医疗领域的多种用途。因此,结合发光凝胶的优点设计制备新型的发光自愈合凝胶材料具有重要意义。目前,可以直接使用具有发光性能的高分子材料,也可通过将发光体稳定固定于自愈合凝胶的高分子网络中赋予凝胶发光性能。发光自愈合凝胶的设计制备需要考虑高分子网络结构与发光体之间的相互作用、发光体在分子网络中的均匀分布、发光体发光性质和发光寿命保持等问题,同时还需要考虑赋予凝胶自愈合性能的高分子链的结构与发光物质之间的相互影响。迄今为止,报道的发光自愈合凝胶的种类较少,其设计制备还存在一定的挑战性。鉴于目前还没有关于发光自愈合凝胶的综述报道,结合前期自愈合凝胶^[22,48,49]和其他功能性凝胶的工作^[50-55],我们根据发光自愈合凝胶的自愈合原理,即动态建构化学中赋予凝胶自愈合性能的不同物理相互作用和可逆动态化学键进行归类,综述了目前发光自愈合凝胶的

最新设计思路、性能和潜在应用,以及发光自愈合凝胶的自愈合和发光性能的表征方法,并展望其未来发展。

2 发光自愈合凝胶性能的表征方法

发光自愈合凝胶,作为一种新型的多功能凝胶,就是凝胶既具有自愈合性能又具有发光性能。以下分别介绍发光自愈合凝胶的自愈合以及发光性能的表征方法。随着自愈合材料的发展,该类材料的自愈合性能评价方法发展迅速,一些直观方便的评价方法也相继报道,同时一些分析仪器也被成功用于表征自愈合凝胶的愈合性能,使该类材料的性能评价更加定量准确化。目前为止,对高分子凝胶的自愈合评价方法主要分为两类。一类是对凝胶愈合程度直观定性的表征,主要手段是对存在微裂纹或被切开的材料伤口或裂纹的表面愈合过程进行观察记录,一般用数码相机拍照记录愈合时间对切口的愈合状态的影响,也经常展示凝胶愈合后能否承受自身的重量,即能否提起或搭建愈合的“凝胶桥”来宏观展示材料的愈合程度及力学性能恢复^[56]。也可借助一些对图像放大的仪器设备,如光学显微镜(optical microscope, OM)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)等来进行观察和记录^[49]。此外,原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)和扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)也被用来通过记录愈合材料刻痕的深浅来三维表征愈合程度。例如,Chen等^[48]应用SECM原位定量表征了水凝胶的自愈合行为,并通过记录对比不同愈合时间划痕的深度变化得到了凝胶的愈合效率。除了表征材料的形貌外观的愈合变化外,另一类是测试凝胶愈合前后的力学数据的变化,即对比初始凝胶及愈合凝胶的力学强度参数变化来评估凝胶的愈合程度及效率,主要的力学性能参数有弹性模量、拉伸强度、伸长率、压缩强度等。其中,自愈合效率被定义为凝胶愈合后的力学性能和材料的原始力学性能之比,该参数可直观反映凝胶的愈合能力。例如,Wei等^[22]利用横梁压缩实验表征了一种多糖自愈合凝胶愈合前后的断裂强度,并由此计算得到了该凝胶的愈合效率。此外,对柔软的自愈合凝胶,流变学恢复实验^[49]也是一种有效且常用的表征手段,并且可以对愈合能力的可重复性进行有效的测试,在发

光自愈合凝胶的研究中应用较多.

发光自愈合凝胶的发光性能, 主要采用紫外-可见分光光谱仪及分子荧光光谱仪等仪器来表征^[50]. 发光自愈合凝胶的发光性能与发光凝胶的表征方法类似, 表征的主要参数都是发光物质的一些光学性质(如荧光或磷光的最大激发、发射波长、强度、发光寿命、量子产率等)随所处环境的变化. 发光物质在溶液和凝胶中所处环境不同引起发光物质的性质变化情况, 如发光强度变化或最大发射波长的位置改变和延长或降低发光寿命等. 值得注意的是, 发光自愈合凝胶作为一种功能性凝胶, 也有利用自愈合性能将具有不同发光性能的凝胶通过自愈合性连接成一个整体或搭建成复杂的二维、三维凝胶结构, 当在同一波长激发时, 会展现出不同的发光信号, 基于此, 可以设计构筑具有多重荧光信号的柔性荧光材料, 其表征方法类似. 综上所述, 发光自愈合凝胶材料的表征方法就是分别采用自愈合凝胶和发光凝胶的表征方法来分析其自愈合性能和发光性能(图 1).

3 基于动态建构化学的发光自愈合凝胶

从目前报道的发光自愈合凝胶来看, 其结构和性能设计的研究还处于初步阶段. 发光自愈合凝胶的设计需要从自愈合和发光机理两方面来考虑, 设计制备同时具有自愈合和发光性能的凝胶还有待发展. 然而, 合理设计调控自愈合性能和发光性能两者之间的关系, 使其互不影响, 甚至相互协同促进各自

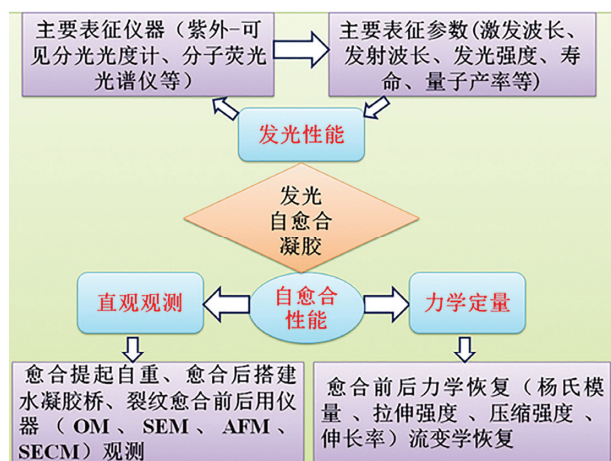


图 1 发光自愈合凝胶的发光及自愈合性能的表征方法(网络版彩图)

功能的发挥, 可以很好地解决上述问题. 具体来说, 一方面, 发光凝胶的发光性能, 可以通过向凝胶的网络结构中引入发光物质来实现; 另一方面, 凝胶拥有自愈合性能主要是基于动态建构化学的基本原理^[49], 通过引入合适的非共价键相互作用(如氢键作用、配位相互作用、静电相互作用、主-客体作用、分子间多重作用等)或动态共价键(如硼酸酯键、亚胺键、酰胺键、二硫键等)来构建.

在发光自愈合凝胶的设计制备中, 基于镧系元素的报道较多, 主要原因在于镧系元素是一类拥有较高配位数的无机发光离子, 易于和多种配体进行配位, 且形成的配位键具有动态配位交联作用^[57]. 同时, 在自愈合凝胶中, 配位作用作为一种弱的非共价作用力, 应用较多. 因此, 在设计发光自愈合凝胶时, 镧系元素既是发光体又能充当交联剂, 可以很好地兼顾自愈合和发光两种性能. 发光自愈合凝胶, 不仅能够丰富凝胶材料的种类还可扩展凝胶材料的应用领域, 为多功能柔性材料的发展提供了崭新的思路. 目前报道的发光自愈合凝胶主要是基于动态非共价键的作用来实现自愈合的, 本文具体介绍一些基于静电相互作用、多重氢键作用、配位作用和小分子间多重作用的发光自愈合凝胶实例, 这些凝胶都能够很好地兼顾自愈合性能和发光性能(表 1).

3.1 静电相互作用

静电相互作用是存在于带相反电荷的阴阳离子或高分子电解质之间的作用力, 被巧妙地应用于自愈合凝胶和发光凝胶的设计制备^[12,69,70]. 由于水溶性高分子电解质结构单元上富含大量能解离的基团, 基于带正负电荷的高分子链之间的静电相互作用足以形成凝胶, 并且利用静电相互作用的动态性能可实现凝胶的自愈合. 本课题组报道了镧系元素掺杂的海藻酸钠/聚丙烯酰胺发光高强度水凝胶, 其中三价镧系元素(Eu^{3+} , Tb^{3+})承担双重角色, 既可通过静电相互作用交联海藻酸钠, 也是凝胶的发光中心^[60]. 镧系元素及其化合物具有良好的发光性能. 例如, 高光化学稳定性、长荧光寿命、单色辐射、低毒性等, 是制备发光凝胶的常用无机物质^[71-73]. 近期, Wan 等^[58]报道了基于镧系元素杂多酸盐 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ ^[74]与三嵌段共聚物 $\text{poly}(2-(2\text{-guanidinoethoxy})\text{-ethylmethacrylate})$ ($\text{PGn-b-PEO}_{230}\text{-b-PGn}$, $n=9\sim34$)形成的发光自愈合水凝胶(图 2(a)). 在静电相互作用的驱动下, 该三嵌段共聚物

表1 发光自愈合凝胶的自愈合性能和发光性能

愈合机理	凝胶成分	愈合条件	流变恢复 ^{a)}	发光物质	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	参考文献
静电作用	$\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$	室温, 3 min	√	$\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$	254	—	[58]
	$\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$	室温, 3 min	√	$\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$	254	—	[59]
多重氢键	多肽修饰物	室温, 5 min	√	5(6)-羧基荧光素, 5(6)-羧基-X-罗丹明	UV	—	[60]
	修饰 2-脲基-4-嘧啶酮 (Upy) 及发光基团的 PMMA	室温, <2 min	—	7-(二乙氨基)-3-羧基-香豆素, 3-羧基-香豆素, 四苯乙烯	330	455 495 475	[61]
	Btp-PEG-Upy	室温, 3 h	—	Btp 配体+Eu(III)	365	—	[62]
配位作用	$\text{H}_2\text{L}+\text{Eu(III)}/\text{Tb(III)}$	室温	√	Eu(III)/Tb(III)	275	Eu (580~695), Tb(490~583)	[63]
	Btp 配体	—	√	Eu(III)与含三羧基的 Btp 之间的配合物	365	Eu (580 ~695)	[64]
	4'-三联吡啶衍生物+ Zn^{2+}	室温, 15 min	√	4'-三联吡啶衍生物	410	455	[65]
主客体作用	丙烯酰氯修饰的 β -环糊精, 溴萘, 偶氮苯	室温, 1 min	—	β -环糊精, 溴萘包合物	365	520 550	[66]
分子间多重作用	茈萜衍生物+苯甲酸	室温	√	茈萜衍生物	UV	396	[67]
	胆固醇-硝基苯噻二唑 (Chol-NBD)	室温	√	硝基苯噻二唑(NBD)	UV	—	[68]

a) √: 可以

PG 侧链上带正电荷的胍基盐与水溶液中带负电荷的 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 自组装形成核壳结构的胶束聚集体。以胶束聚集体为交联中心, 柔软的 PEO 高分子链段之间相互缠绕交联得到水凝胶。研究表明, 只有当带正电荷的 PG 链足够长($n>9$)时才能形成凝胶, 且凝胶化最低浓度随 PG 链长的增加而降低。此外, 储能模量(G')随着 PG 链长的增加而显著上升, 表明长链 PG 更有利于凝胶交联。冷冻透射电镜(cryogenic transmission electron microscopy, Cryo-TEM)和小角 X 射线散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)测试表明, 纳米球形胶束均匀地分散在水凝胶中, 胶束的平均半径(R)随 PG 链长的增加而增大(当 $n=34$ 时, $R=10$ nm; 当 $n=9$ 时, $R=5$ nm) (图 2(b, c))。以静电相互作用形成的胶束内核具有动态解离-再形成的特性, 同时, 围绕胶束内核的, 相互缠绕的 PEO 高分子链段之间的交联也存在动态可逆性, 因此, 该水凝胶具有良好的自愈合能力。将柱状 PG_{34} -b- PEO_{230} -b- PG_{34} 切割成 3 部分, 然后让新鲜表面愈合约 3 min 后, 界面切口

几乎消失, 且愈合后的水凝胶可以承受自身重量(图 2(d))。同时, 流变学恢复测试也证实了水凝胶良好的自愈合性能(图 2(e))。将 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 稳定包埋于疏水胶束中的水凝胶表现出良好的发光性能。在紫外光激发下, 该水凝胶展现出红色荧光, 与 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 晶体的发光光谱相同, 但水凝胶的发光强度显著增强。当 $n=9\sim 34$ 时, 水凝胶的发光量子产率从 15.5% 增加到 22.3%, 与 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 晶体(26.6%)接近。

值得关注的是, 与 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 晶体和水溶液的发光性能不同, 该水凝胶显示两个发光寿命, 一个为长寿命($\tau_1=3.67\sim 4.12$ ms), 与 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 晶体的发光寿命($\tau_1=3.1$ ms)接近; 另外一个短寿命($\tau_2=0.76\sim 1.17$ ms)与 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 水溶液的发光寿命($\tau_2=1.79$ ms)接近。该现象表明, $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 以两种状态存在于水凝胶中, 一种存在于疏水性胶束内核中, 该疏水环境有效地屏蔽了 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 与水接触的机会, 可在水凝胶中完全保持 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 晶体的发光性质, 有助于增强水凝胶的发光强度, 延长其发

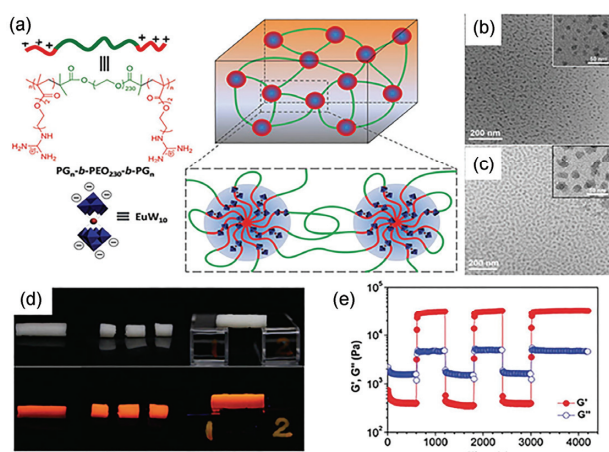


图2 (a) 基于静电自组装的杂化水凝胶的原理示意图及不同链长杂化水凝胶的冷冻电镜; (b) $\text{PG}_9\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PG}_9$ 和 (c) $\text{PG}_{34}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PG}_{34}$, 其中插入的是对应的放大图; (d) 发光自愈水凝胶在可见光下和在紫外灯下愈合图($\lambda_{\text{ex}}=254\text{ nm}$); (e) 在交替($\omega=2\text{ rad s}^{-1}$, $\gamma=50\%$ (600 s)~0.8% (600 s))形变下的储存模量 G' 和损耗模量 G'' [58] (网络版彩图)

光寿命; 另一种是以自由状态存在于亲水性胶束外壳中, 易于与水接触从而显著降低发光寿命. 综上所述, 该水凝胶中, $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ 承担多种功能, 不仅是发光源而且提供负电荷, 使水凝胶可以通过静电作用自组装形成发光自愈水凝胶. 此外, 静电作用形成的胶束环境不仅是自愈合作的驱动力, 而且有利于增强荧光强度, 这对无机-有机杂化发光自愈凝胶材料的设计提供了新的思路, 同时也扩大了杂多酸盐和水凝胶的应用领域.

水母是一类半透明凝胶状浮游动物, 一些水母的水凝胶膜在溶胀-收缩的过程中伴随着荧光行为开-关的变化[73]. 受此现象启发, Wan 等[59]设计了一种发光、可开-关的自愈超分子水凝胶. 该水凝胶在 pH 的刺激下可发生溶胶-凝胶转变, 且在此过程中伴随着发光颜色的变化. 三嵌段共聚物 $\text{poly}(N,N\text{-dimethylaminoethylmethacrylate})_{35}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-poly}(N,N\text{-dimethylaminoethylmethacrylate})_{35}$ ($\text{PDM}_{35}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PDM}_{35}$) 和带负电荷的杂多酸盐 $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2](\text{DyW}_{10})$ 之间通过静电作用形成核壳结构的胶束之间相互交联形成凝胶(图 3(a)). 在水溶液中, DyW_{10} 和 EuW_{10} 一样, 也是带 9 个负电荷的多阴离子发光体[74]. PDM 是一种阳离子弱电解质($\text{pK}_a=7.4$), 可用 pH 调节其 3 级氨基的质子化程度. 用盐酸调至 pH 为 4.0 时, 将阴离子 DyW_{10} 溶液和含阳离子 PDM 片段的 $\text{PDM}_{35}\text{-b-}$

$\text{PEO}_{230}\text{-b-PDM}_{35}$ 溶液混合(总固含量为 12.0 wt%, PDM 的 3 级氨基与 DyW_{10} 之间的摩尔比为 11.0), 可通过静电作用自组装形成胶束交联的水凝胶. PDM 的 3 级氨基可逆质子化-去质子化的性质赋予该水凝胶 pH 响应组装形成水凝胶的特性. 通过向该水凝胶中加入化学计量数的氢氧化钠溶液, 降低了 3 级氨基的质子化程度, 导致凝胶态向溶液态的转变. 同时, 在 pH 改变引起的溶胶-凝胶转变过程中, Dy^{3+} 的发光性能受其所处微环境的影响, Dy^{3+} 的发光颜色发生变化(图 3(b)). 在凝胶态时, DyW_{10} 的蓝色(${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2}$, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}=476\text{ nm}$)和黄色(${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2}$, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}=574\text{ nm}$)发光强度有很大程度的提高. 这是由于当 DyW_{10} 处在致密的疏水胶束中时, 阻止了 DyW_{10} 和水分子 O-H 的振动耦合作用, 并且对称的微环境通过 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 激发态钝化失活, 拟制了 DyW_{10} 荧光的淬灭. 所以, 凝胶中 DyW_{10} 显示很强的白光, 且发光强度($I({}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2})/I({}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2})\sim 0.95$)与 DyW_{10} 晶体接近. 然而, 在溶液态, 游离的 DyW_{10} 大部分被水分子包围, 处在不对称的微水环境中由于水分子对 DyW_{10} 的淬灭, DyW_{10} 发射出微弱的绿光($I({}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2})/I({}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2})=1.89$). 与 $\text{PG}_{34}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PG}_{34}$ 一样, 由于通过静电作用形成的胶束具有动态可逆性, $\text{PDM}_{35}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PDM}_{35}$ 水凝胶也表现出良好的自愈合性能. 宏观愈合实验(3 min 愈合)和恢复实验表明, 该 $\text{DyW}_{10}\text{-PD}_{35}\text{-b-PEO}_{230}\text{-b-PD}_{35}$ 凝胶具有快速的自愈合能力. 许多仿生智能凝胶在不同外界物理场(如热和光)和化学环境(如化学物质、pH、离子强度)的刺激下都可以发生溶胶-凝胶的转变, 这种在相变过程中伴随着发光颜色变化特性的水凝胶有望作为智能响应性材料应用于传感器及化学检测方面.

3.2 多重氢键作用

作为一种非共价作用力的氢键, 特别是多重氢键, 被广泛地应用于自愈合凝胶体系的设计制备中[76-78]. 在生物体系中, DNA 碱基对之间的互补配对识别作用也是多重氢键作用的结果. DNA 具有的精确识别作用, 丰富的功能基团和易于修饰的特征, 同时具有良好的生物相容性及对温度、酶、pH 响应性等优点, 使得基于 DNA、多肽等物质的柔性材料发展迅速. 近来, Liu 等[60]在 DNA 上杂化修饰了两种不同发光性能的荧光染料, 5(6)-羧基荧光素[5(6)-carboxyfluorescein, (5(6)-FAM), 绿色]、5(6)-羧基-X-

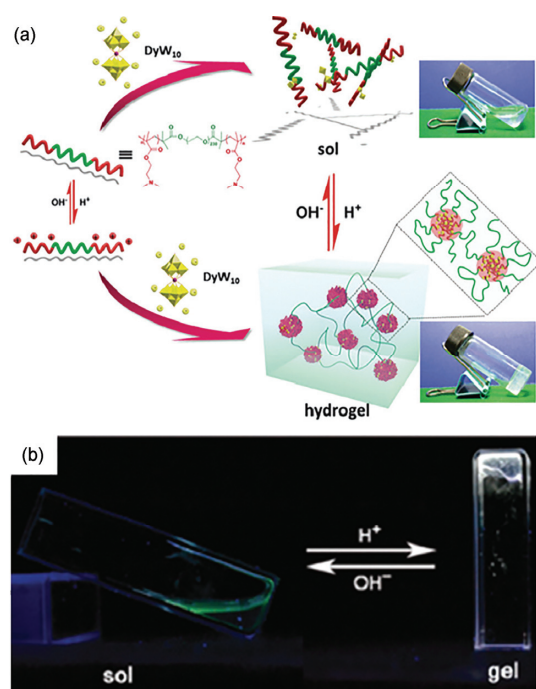


图3 (a) pH 刺激下, 可逆溶胶-凝胶转变的原理示意图, 插入的凝胶照片是 DyW_{10} -PD₃₅-b-PEO₂₃₀-b-PD₃₅ 且总固含量为 12 wt%; (b) 在酸碱刺激下 DyW_{10} -PD₃₅-b-PEO₂₃₀-b-PD₃₅ (12 wt%) 的溶液-凝胶转变过程中发光颜色变化($\lambda_{\text{ex}}=254 \text{ nm}$)^[59] (网络版彩图)

罗丹明[5(6)-carboxy-X-rhodamine, (5(6)-ROX), 红色], 得到具有发光性的 DNA 交联剂, 以此为交联剂, 与修饰了与其互补的 DNA 多肽(DNA-多肽)相互作用, 获得了两种颜色的发光自愈合水凝胶. 不同颜色的水凝胶化学结构和机械性能相似, 只因修饰的发光分子不同, 水凝胶显示出不同的发光性能. 该水凝胶中 DNA 交联剂和 DNA-多肽之间的精确识别作用是通过多重氢键配对完成的, 因此, 该发光水凝胶具有非共价键的动态可逆性, 即具有自愈合性能. 当把红色和绿色发光自愈合水凝胶充分混合时, 由于带有不同颜色的 DNA 交联剂在分子链中的扩散作用, 可得到具有黄色荧光的自愈合水凝胶. 将新鲜制备的不同颜色(红色、绿色、黄色)的发光凝胶的新鲜断面相互接触后, 界面之间能够迅速愈合, 且可以用镊子提起承受自身的重量(图 4(a)), 其原理是动态的分子链扩散融合过程促进了不同颜色的发光凝胶的愈合(图 4(b)). 将该 3 块愈合在一起的不同颜色的发光自愈合水凝胶放置在 4℃ 下过夜, 可以愈合成一整块黄色荧光的水凝胶(图 4(c)), 也很好验证了此愈合

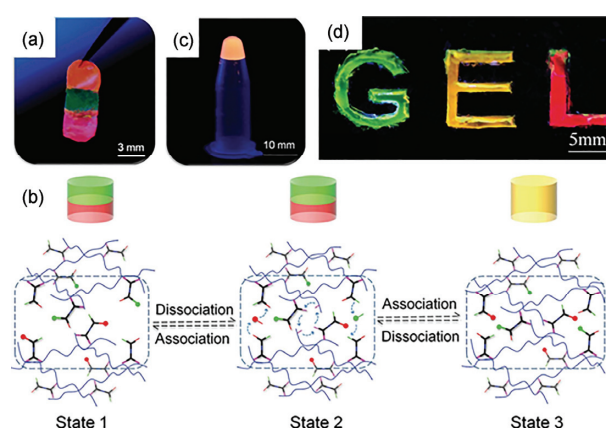


图4 (a) 新鲜制备的(4 wt%)多肽-DNA 水凝胶可以彼此黏住, 可以用镊子提起. 从下往上依次是修饰了 5(6)-ROX, 5(6)-FAM 和 5(6)-FAM/5(6)-ROX 的多肽-DNA 水凝胶; (b) 不同颜色(绿色和红色)的发光自愈合水凝胶的愈合扩散行为的机理; (c) (a)中修饰不同染料的愈合在一起的发光水凝胶 4℃ 下过夜, 彼此扩散愈合后显示出中间的黄色; (d) 不同发光颜色的自愈合水凝胶用注射器注射书写形成的三维图案 GEL^[60] (网络版彩图)

机理. 此外, 该水凝胶具有剪切变稀的特性, 利用其在溶液和凝胶之间的快速触变性, 可赋予其良好的可注射书写性能, 如当把不同颜色的发光水凝胶从注射器中注射出来时能够书写成不同的字母(图 4(d)). 鉴于该 DNA、多肽凝胶良好的细胞相容性、发光性能及可注射书写性能, 该水凝胶在生物成像、药物释放、可注射细胞治疗等生物医学领域具有应用潜能, 对于探索种类丰富的发光自愈合凝胶在生物医学领域的应用也具有借鉴意义.

多荧光材料是在单一波长照射下显示出不同荧光信号的材料. 然而, 大多数报道的多重荧光材料为纳米材料, 例如, Zhang 等^[79]通过新型掺杂的方法制备了多荧光介孔纳米二氧化硅, 并成功应用于药物释放和生物检测系统. 然而, 多荧光性材料的发展还处于初步阶段, 大多局限于纳米材料, 宏观结构的多重荧光材料还鲜有报道. 近期, Huang 等^[61]提出了利用 2-脲基-4-嘧啶酮(UPy)的多重氢键作用, 结合发光凝胶和自愈合凝胶两者的特点, 开创了设计制备宏观结构多重荧光性能的发光自愈合凝胶材料的新方法, 并利用自愈合作用得到结构复杂的宏观二维(2D)、三维(3D)多重荧光材料. 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)和修饰了 UPy 基团的 MMA 分别与修饰了 7-(二乙胺基)-3-羧基-香豆素、3-羧基-香豆素或四苯

乙烯的 MMA 共聚, 得到带有 3 种不同荧光颜色的发光高分子聚合物, 然后将它们在氯仿中溶解自组装便可分别形成具有 3 种不同荧光颜色的发光凝胶. 然而, 按传统的混合方法将 2 种或 3 种含不同荧光颜色的高分子链在氯仿溶液中互相混合形成凝胶后, 在单一波长下激发时, 都只发射出一种颜色的荧光信号, 其原因在于单一波长激发下, 同一混合体系中的不同发光基团之间存在能量转移, 只能发射出一种发光信号, 这说明简单直接混合的方法难以得到多重荧光信号凝胶材料.

UPy 基团之间较强的多重氢键作用赋予该发光凝胶自愈合性能, 利用自愈合作用可将不同荧光颜色的凝胶砌块构筑成一整块一维(1D)多重荧光有机凝胶, 当在单一波长(330 nm)下激发时, 构成该多重荧光有机凝胶的不同砌块的荧光最大发射波长分别为 455、495、475 nm, 因此, 该 1D 凝胶同时显示 3 种颜色的荧光(图 5(a)). 此外该有机凝胶具有较好的机械性能, 可将不同荧光性能的凝胶材料通过自愈合作用组装起来, 得到具有多重发光信号特征的自愈合凝胶材料(图 5(b~g)). 该体系设计克服了传统单纯直接混合法难以得到宏观多重荧光材料的缺点, 也说明利用自愈合作用来构筑多重荧光性材料的有效性. 鉴于该高分子有机凝胶具有良好的发光性能、自愈合性能、机械性能及其稳定性和可用于构建复杂的 2D、3D 多重颜色荧光凝胶材料的特性, 解决了力学性能较弱的发光自愈合凝胶难以构筑复杂结构凝胶材料的问题. 这种利用自愈合作用把发光凝胶和超分子凝胶有效地结合起来构建结构复杂的多重荧光信号的凝胶材料的方法为新型多功能柔性凝胶材料的设计制备提供了新的思路.

3.3 金属配位作用

因金属离子和与其配对的配体可选种类数目较多, 且形成的配位键具有可调性和动态可逆性, 金属配位作用被广泛地应用于自愈合凝胶材料的设计制备中^[8,15]. 例如, 在 2010 年, Jagades 等^[80]通过 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene 配体之间的配位自组装作用制备了一种具有自愈合性能的荧光有机凝胶. 有趣的是, 形成凝胶之后荧光强度显著增强, 其原因在于荧光物质在凝胶的聚集态中, 其非辐射衰减减少. 在金属离子中, 镧系元素^[57]由于具有较高的配位常数, 优异的发光性

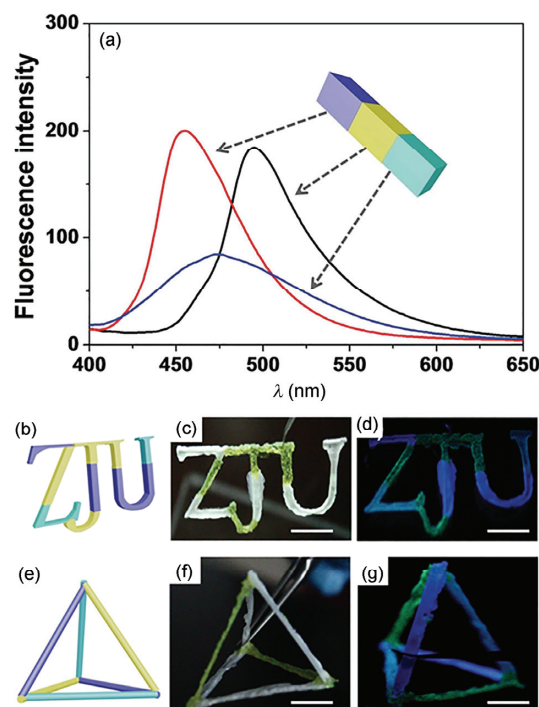


图 5 (a) 不同离散凝胶组建的 1D 多重荧光材料的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=330$ nm), 插入的是 1D 材料的卡通图; (b~g) 多重荧光材料示意图: (b, e) 2D、3D 卡通示意图; (c, f) 在日光照射下的图片; (d, g) 在 365 nm 紫外灯下的图片(比例尺: 1 cm)^[61] (网络版彩图)

能, 易于与多齿配体配位等优势被广泛地应用于发光自愈合凝胶的研究中. 有趣的是, 镧系元素具有独特的发光颜色可调性, 可将不同发光特性的镧系元素, 如红色 Eu(III)、绿色 Tb(III), 按不同的化学计量比混合, 可以方便得到不同发光性能的凝胶. Gunnlaugsson 等^[63]基于镧系元素(Eu, Tb)与 2,6-二羧酸吡啶衍生物(H_2L) (图 6(a))之间的金属配位作用以及配体末端的氢键桥联定向自组装作用制备了 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3$ 配合物, 基于该配合物可获得超分子有机凝胶. 该有机凝胶因镧系元素与 H_2L 配体之间的动态可逆配位作用而具有自愈合性能, 同时也保持了镧系元素的发光性能. 通过调节不同种类镧系(Eu, Tb)元素和 H_2L 配体的化学计量比(1:1、1:2 或 1:3)可得到不同配比的配合物(图 6(b)). 当在 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3$ 配合物中加入镧系元素的醋酸盐($\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)时, H_2L 配体衍生物的末端羧基与 Ln (Eu、Tb)离子经桥联作用形成动态有序的超分子金属凝胶(图 6(c)), 该凝胶在日光下呈半透明(图 6(d)). 在该凝胶体系中, 镧系元素不仅是很好的

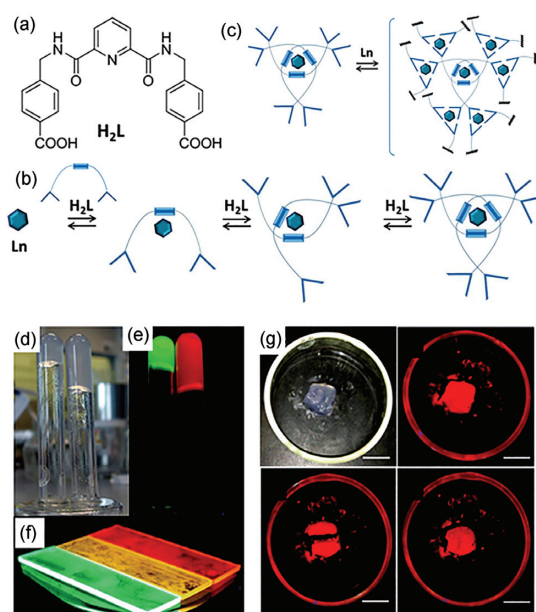


图6 (a) H_2L 的分子结构式; (b) 不同化学计量数自组装形成配合物结构; (c) 形成高度有序的超分子金属聚合物, $Eu(III)$ 和 $Tb(III)$ 凝胶; (d) 在日光下和(e)在紫外灯下; (f) $Eu(III)$, $Tb(III)$ 和 $Eu(III)/Tb(III)$ 混合凝胶在石英玻璃板上的发光性能; (g) $Eu(III)$ 凝胶的愈合实验, 分别为 $Eu(III)$ 凝胶在日光下和在紫外灯下, 凝胶切成两半, 凝胶的自愈合性质(比例尺: 1 cm)^[63] (网络版彩图)

配体离子, 还具有优异的发光性能, 充当了自愈合和发光性能的双重角色. 在紫外光激发下, 该凝胶分别显示出 $Eu(III)$ 和 $Tb(III)$ 独特的红色荧光、绿色荧光(图 6(e)). 当把等体积的两种 $Eu(III)$ 和 $Tb(III)$ 凝胶混在一起时, 得到一种桔黄色荧光的凝胶(图 6(f)), 说明该凝胶的发光性质可以通过调节 Eu 和 Tb 的含量得到. 镧系元素本身的性质, 如半径大小、与配体的结合能力、形成配位键的强弱等对凝胶的结构和力学性能也有所影响. SEM 检测发现, $Ln(H_2L)_3$ 与 $Tb(III)$ 形成的凝胶中类似棉花状纤维的微观结构最为致密, 与其流变学储存模量(G')最大的结果一致. 此外, 该有机凝胶中的金属配位作用具有非共价键的瞬时动态可逆性, 赋予该凝胶自愈合能力. 宏观愈合实验(图 6(g))和流变学恢复实验也都证明了 $Ln(H_2L)_3$ 分别与 $Eu(III)$ 、 $Tb(III)$ 及 $Eu(III)/Tb(III)$ 混合物形成的凝胶均具有良好的自愈合性能, 同时这些凝胶也都能保持镧系元素优异的发光性能. 该工作巧妙地设计了一种 H_2L 配体的衍生物与镧系发光元素构筑的具有良好自愈合性能和发光性能的凝胶, 且可通过调节

两种镧系元素的含量得到不同发光性能的凝胶材料, 也有望用于制备单一波长照射下的多重荧光信号凝胶材料.

同时将配位作用和其他的非共价作用力(如氢键)形成协同效应的发光自愈合凝胶也引起了研究者的兴趣. Weng 等^[62]利用点击化学反应将 2,6-双(1,2,3-三氮唑-4-烷基)吡啶(Btp)配体接枝在两端已修饰了 Upy 基团的聚乙二醇(polyethyleneglycol, PEG)大分子链上(图 7(a)). 在不添加 $Eu(III)$ 时, 一定条件下带有多种功能基团的 PEG 大分子链自身也可以形成凝胶, 显示出配体的发光性能(图 7(b)), 表现出一定的自愈合性能. 将该带有多种功能基团的 PEG 大分子链与 $Eu(III)$ 混合时便可得到一种新型发光自愈合水凝胶, 主要表现为 $Eu(III)$ 的特征光谱(图 7(c)). 该凝胶可在机械力, 化学物质(甲醇、甲酸、磷酸三乙酯、五甲基二乙基三胺)和热等刺激下发生凝胶-溶液的转变. 金属 $Eu(III)$ 与 Btp 配体之间的配位使凝胶的交联密度变大, 增强了水凝胶的力学性能. 此外, 大分子链上的 Btp 与 $Eu(III)$ 的金属配位作用及 Upy 之间的多重氢键作用赋予该凝胶良好的自愈合性能, 且愈合性能比无 $Eu(III)$ 时更好, 说明该凝胶中存在的金属配位作用有助于增强自愈合性能.

Gunnlaugsson 等^[64]运用 Btp 配体为基体合成了 5

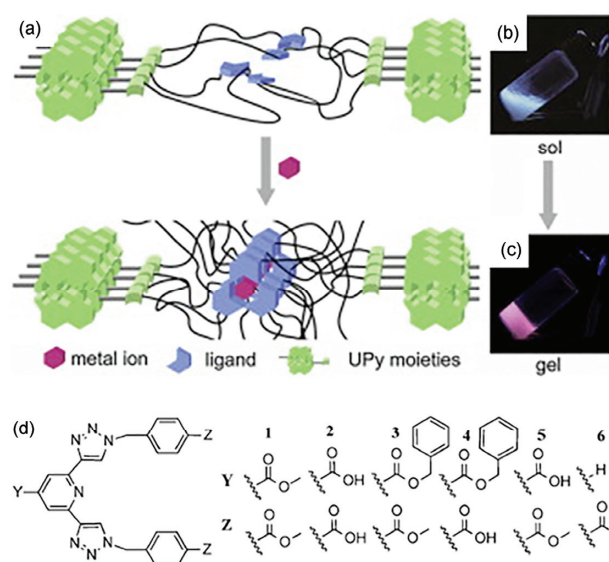


图7 (a) Upy 基团自组装形成二聚体及加入金属形成配位作用的示意图; (b) 无金属存在时的大分子溶液; (c) 加入金属 Eu 后形成凝胶且显示其特征光谱^[62]; (d) 在 Y 和 Z 位置不同功能基团的 Btp 配体结构^[64] (网络版彩图)

种不同结构的小分子 Btp 配体衍生物, 这些配体在 4-吡啶基位置(Y 位置)和苄基末端(Z 位置)具有不同的羧基或羧酸酯结构(图 7(d)). 我们研究发现, 配体 **1**、**2** (图 7(d)), 只有羧基结构在合适位置上的 Btp 配体 **2** 才形成凝胶. 虽然在无 Eu(III) 时该配体也能形成凝胶, 但在 Eu(III) 存在下, Eu(III) 和 Btp 配体的 N 配位为动态配位交联作用, 可赋予该凝胶更好的自愈合性能. 此外, 配体上羧基间的氢键作用也有助于形成更加稳定的凝胶. 该工作研究了两种不同结构的配体形成凝胶的有效性, 同时也进一步表明了 Ln 元素在柔性材料中的作用, 即不仅是发光源而且具有增强凝胶的自愈合和力学性能的作用.

光作为一种方便有效的外界刺激, 因其具有时间和空间的远程可控性、可精确控制的优点, 常被用来设计光敏性智能材料^[81]. 在上述报道的发光自愈合凝胶中, 尚未涉及凝胶的发光刺激响应性. 近来, Mauro 等^[65]通过设计合成光敏性配体, 并利用其与锌离子之间的超分子金属配位作用制备了以光为驱动力的金属超分子凝胶柔性驱动器. 该有机凝胶集成了多种优异特性, 如快速自愈合性能、优异的发光性和紫外光照体积收缩性, 使其在智能光敏柔性材料驱动器领域具有潜在应用. 在 4'-三联吡啶配体中引入重氮苯基团得到配体 **A**, 同样引入苯乙炔撑基团得到配体 **B** (图 8(a)). 将 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 溶液和不同比例的配体 **A**、**B** 在氯仿中混合后加热, 经配位作用得到由不同比例的配体 **A**、**B** 和 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 形成的 4 种聚合物, 分

别命名为 **P1**、**P2**、**P3**、**P4** (图 8(a)). 由于都具有共轭的多苯环结构, 配体聚合物 **P1**、**P2**、**P3**、**P4** 均具有荧光性, 它们在 DMF 溶液中的最大发射波长(λ_{max})分别为 453、483、455、454 nm. 当与 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 溶液混合时, **P1** 不成凝胶, **P2** 易于沉淀, **P4** 形成的凝胶力学性能太低, 难于操作, 只有 **P3** 可形成性能较好的凝胶, 这说明配体间的比例(**A**:**B**)不同, 凝胶化能力不同, 因此可通过调节配体的比例调控形成的凝胶的性质. 在宏观自愈合观察中, **P3** (0.2 wt%, DMF:EtOH=1:20, v/v)凝胶愈合 15 min 后即可承受自身重量(图 8(b)), 流变学实验也说明该凝胶具有优异的自愈合性能. 此外, 配体 **A** 中的重氮苯基团在光刺激下能够进行顺反异构的转化, 使 **P3** 有机凝胶能够在宏观上响应光诱导刺激, 脱水时产生体积收缩. 将该 **P3** 有机凝胶装在石英比色皿里, 在 365 nm 的紫外灯照射下, 凝胶的体积会随着光照时间而发生收缩变化(图 8(c)), 原因可能是配体 **A** 中重氮苯基团从顺式到反式的变化, 使得凝胶中配体链间的 π - π 堆叠作用减少, 导致凝胶脱水收缩. 利用凝胶随着光照时间的延长而具有体积收缩加剧的特性, 使其成为一种光刺激响应智能凝胶柔性驱动器. 该研究通过合成具有光刺激响应的配体, 制备了一种新型的发光自愈合凝胶, 且具有光致驱动的凝胶体积变化(即光刺激诱导凝胶体积缩小变化)的特性, 使其在光响应驱动器领域有潜在应用, 也为柔性发光自愈合凝胶的驱动器的研发奠定了基础.

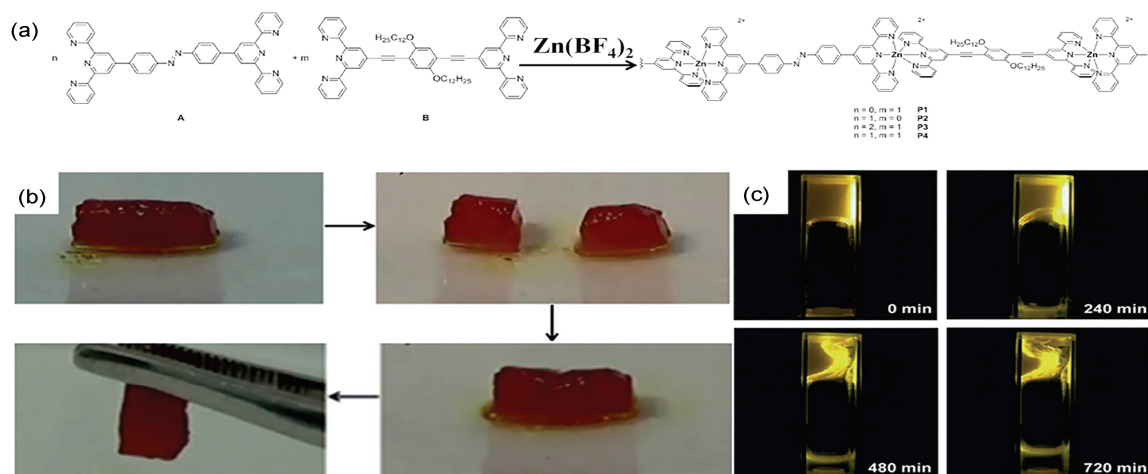


图 8 (a) 配体 **A**、**B** 的结构及合成的单一聚合物 **P1** 和 **P2**, 随机金属共聚合物 **P3** 和 **P4**; (b) **P3** 凝胶(1.5 wt% 在 DMF:EtOH=1:2, v/v)的自愈合过程, 愈合 15 min 即可用镊子提起; (c) 在紫外光 $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm 照射下, 光照对 **P3** 凝胶的宏观机械性能响应^[65] (网络版彩图)

3.4 主客体作用

近年来, 刺激响应性自愈合超分子凝胶的发展引起了众多关注^[15]. 主客体作用作为一种较弱的超分子作用具有非共价键的动态可逆性, 以环糊精、冠醚等为主体的主客体作用在自愈合凝胶材料中报道较多^[15, 82, 83]. 同时, 功能性基团(发光、氧化还原、光异构化)引入高分子链中得到的功能性超分子聚合物材料引起了研究者的兴趣^[15, 66].

Tian 等^[66]利用主客体作用制备了一种快速自愈合水凝胶, 且该凝胶具有室温光刺激响应磷光性能. 首先, 将 β -环糊精(β -CD)、 α -溴萘(α -BrNp)、偶氮苯(Azo)修饰到丙烯酰氯单体上, 再与丙烯酰胺单体共聚得到主体聚合物 poly- β -CD 和客体聚合物 poly-BrNp, poly-Azo (图 9(a)). 将 0.02 M 的 poly- β -CD 和 poly-BrNp 简单混合后即可形成水凝胶, 该水凝胶的凝胶-溶胶转变温度为 65 $^{\circ}$ C. 在 poly- β -CD (0.02 M) 和 poly-BrNp (0.02 M) 的二元体系中, 该水凝胶可以在不需要任何外界刺激下快速愈合(<1 min) (图 9(b)). 同时, 愈合 1 h 后水凝胶能够完全恢复其原始形状和力学性能. 由于主体分子 β -CD 对客体磷光基团 α -BrNp 的包合作用, 它们之间形成聚轮烷的结构^[84], 赋予该水凝胶优异的室温磷光性能, 鉴于偶氮苯结构可以在不同波长激发下发生顺反异构的变化, 该磷光效应具有对波长的敏感性. 由于 β -环糊精和偶氮苯之间的包合常数小, 当在 poly-BrNp/poly- β -CD 的体系中加入更易与 poly- β -CD 结合的 poly-Azo 之后, 导致 poly- β -CD/poly-BrNp 对应的磷光强度有所减弱. 该水凝胶优异的磷光响应性, 快速的自愈合能力, 在光响应传感器、光致软驱动器、光学开关等方面有应用潜力.

3.5 分子间多重作用

茈萸基具有较高的量子产率和较强的分子间 π - π 作用力, 使得含有茈萸基的分子自组装超分子水凝胶发展迅速^[85, 86]. 最近, Bhattacharya 等^[67]报道了一种基于茈萸基修饰的组氨酸衍生物(*L*-histidine-pyrenyl derivative, PyHis)与邻苯二甲酸(phthalic acid, PA)通过茈萸基的 π - π 堆叠作用及分子之间的氢键相互作用形成小分子发光自愈合水凝胶(图 10(a)). 将 PyHis 和 PA (1:1)混合加热冷却后便可得到透明的水凝胶, PyHis 组分中的茈萸基含有多环共轭的结构, 赋予该水凝胶茈萸基的特征荧光性.

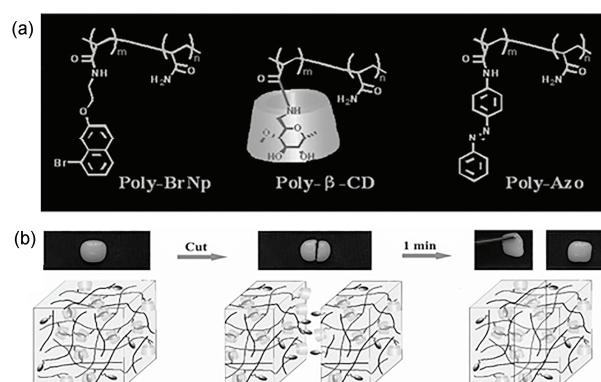


图 9 (a) 主体聚合物 poly- β -CD 和客体聚合物 poly-BrNp, poly-Azo 的结构; (b) poly-BrNp/poly- β -CD 水凝胶([poly-BrNp]= 2×10^{-2} M, [poly- β -CD]= 2×10^{-2} M)^[66]

邻苯二甲酸上的羧基位置及酸性强弱是决定能否形成凝胶的重要因素, 而邻苯二甲酸的其他同分异构体(isophthalic, IPA; homophthalic, HPA; 5-nitroisophthalic, 5-NIPA; terephthalic, TPA)却都不能形成水凝胶(图 10(a)), 主要原因在于邻苯二甲酸的酸性强弱及羧基位置对形成氢键作用强弱的影响, 由于 π - π 堆叠作用及分子之间的氢键及以上各种作用的协同效应赋予该小分子凝胶快速的自愈合能力. 该小分子水凝胶还具有多重刺激响应性, 在酸碱(如 HCl、

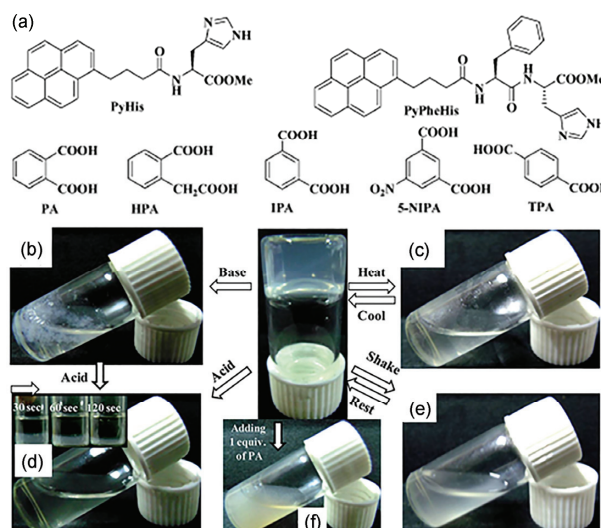


图 10 (a) 不同邻苯二甲酸的对异异构体及两种茈萸基衍生物; (b-f) PyHis:PA=1:1 的超分子水凝胶在各种(加热, 振荡/静置, 酸, 碱和加等量的 PA)刺激下的凝胶溶胶转变 [PyHis]=5.7 mM; 其中插入(d)的图片展示几滴 HCl 溶液缓慢滴加到凝胶的顶部之后慢慢损坏凝胶的网状结构^[67] (网络版彩图)

NaOH)、加热和冷却、振动和静置时,都能发生溶胶-凝胶转变(图 10(b~f)). 由于组分 PA 的弱酸性,该凝胶在一定的酸性环境下成胶,可使其有望在一些酸性组织中作组织黏合剂,如治疗胃穿孔的组织黏合剂等. 此外,该拥有发光性能、自愈合性能的小分子水凝胶在荧光探针、生物成像、光驱动器、发光检测器等领域具有广阔的发展前景.

胆固醇(cholesterol, Chol)及其衍生物具有刚性的平面 π - π 共轭骨架结构,易于通过氢键和 π - π 堆叠等分子间作用形成有特定取向的自组装聚集体,是一类常见的用来制备超分子凝胶的凝胶因子,被广泛地用于自愈合凝胶材料的设计. Fang 等^[68]设计了一种基于 Chol 的小分子凝胶因子,该 Chol 衍生物还包含有发光基团硝基苯-恶二唑(Nitrobenzoxadiazole, NBD)^[87],其在吡啶-甲醇混合溶剂中可自组装形成具有发光性能的 Chol-NBD 自愈合超分子凝胶. 在合成的 4 种不同连接链长 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-$ ($n=2,3,4,5$)的 Chol-NBD 衍生物(图 11(a))中,当连接链长 $n=2$ 时,形成的化合物具有良好的凝胶化能力且该凝胶具有触变性. 小分子凝胶因子之间的 π - π 堆叠和氢键作用都具有非共价键的动态性,赋予该有机凝胶良好的自愈合性能(图 11(A, B)). 该研究还设计了一个荧光淬灭实验(图 11(C-I))来说明该凝胶的自愈合机理. 实验如下:在紫外灯下,一块凝胶被切成两半,一半用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 使荧光淬灭,然后再和未淬灭的另一半进行拼接;随着时间的延长,另一半的荧光也逐渐淬灭,说明该凝胶的自愈合是通过表面分子链的动态交换形成的,这些表面分子链扩散交换使凝胶重新愈合. 该小分子有机凝胶的自愈合和发光性能,为扩展分子凝胶的应用提供了基础,同时设计的荧光淬灭实验丰富了自愈合凝胶的表征方法.

4 结论与展望

近年来,自愈合材料得到了迅速发展,功能性自愈合凝胶材料也取得了进步. 利用动态建构化学的基本原理设计的各种功能性自愈合凝胶,不仅极大地丰富了材料的种类和用途,还为设计满足各种功能需求的新型自愈合凝胶材料提供了新的设计思路. 发光自愈合凝胶,作为其中的一种新型的功能性自愈合材料,具备发光凝胶和自愈合凝胶的双重功能. 目前来说,发光自愈合凝胶还处于初步阶段,尚存在

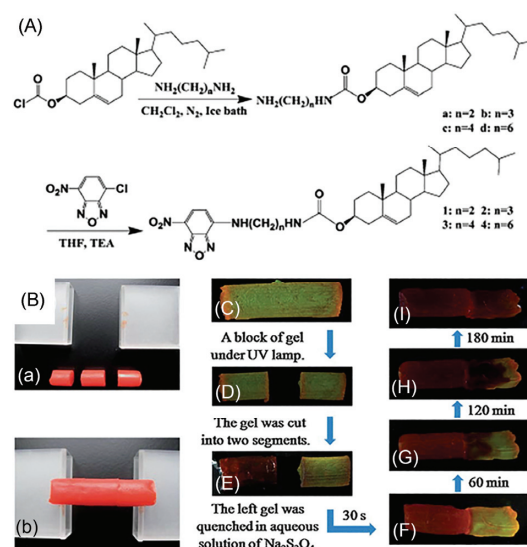


图 11 (A) 修饰不同链长 NBD 的胆固醇基衍生物的合成路线; (B) (a) 化合物 1 形成的凝胶(1.5%, w/v, 吡啶:甲醇=4:6)被切成 3 段, (b) 用(a)中的 3 部分可以快速愈合成水凝胶桥; (C) 化合物 1 形成的凝胶 (1.5%, w/v, 吡啶:甲醇=4:6)在紫外灯下; (D) 凝胶被切成两半; (E) 其中左边的一半用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 使其荧光淬灭; (F-I) 随着时间的变化, 左边荧光淬灭的部分扩散使整个凝胶的荧光淬灭^[68] (网络版彩图)

一些问题和不足需要在以后的发展中改进. 首先, 目前报道的发光自愈合凝胶种类较少, 发光自愈合凝胶的体系还有待拓展. 从自愈合机理方面讲, 以上报道的发光自愈合凝胶主要是基于超分子作用力, 即非共价键作用力, 如静电作用、多重氢键、配位相互作用、主客体作用等, 而基于可逆动态化学键原理的发光自愈合凝胶报道较少. 因此, 可从可逆动态化学键方面(如亚胺键、酰胺键等)来设计新型的发光自愈合凝胶. 从发光来源角度考虑, 在发光自愈合凝胶中使用的发光物质种类也偏少, 特别缺少生物相容性良好的发光性物质. 例如, 目前报道的发光物质, 主要是基于镧系元素 Ln (Eu, Tb, Dy 等)的无机盐, 镧系元素的低毒性使这一类凝胶材料的应用受限^[38,57]. 此外, 还有多重 π - π 共轭结构的发光基团, 如含苝基的衍生物、偶氮苯、溴萘、荧光素、罗丹明、香豆素及其衍生物等, 但是一般含多环共轭的物质的溶解性较差, 通常用于制备有机凝胶, 在水凝胶中应用较少. 然而, 如果充分利用这些小分子有机发光物质的可修饰性, 功能化改性荧光物质将在杂化凝胶方面具有巨大的发展空间. 例如, Ajayaghosh 等^[88]通过在 oligo(*p*-phenylenevinylene)s (OPVs)修饰不同性质的

功能化极性基团,从而调节 OPVs 的荧光性质,自组装得到不同颜色的荧光凝胶,该方法对设计不同颜色(红、绿、黄)的超分子荧光自愈合凝胶具有极大启发性.此后,Ajayaghosh 课题组^[89]通过以凝胶为模板辅助聚合(gel template-assisted polymerization)的方法,将一种荧光凝胶因子包埋在聚苯乙烯薄膜中,制备得到了具有热书写功能、不可复制的、一定条件下(如氯仿中)可消除的荧光图像,由于该可逆的荧光图案只在紫外灯下可见,因此该工作为荧光分子凝胶因子在防伪、保密方面的应用奠定了基础,也为发光自愈合凝胶的应用提供了方向.

目前报道的发光自愈合凝胶在生物医疗中的应用实例较少,主要受限于材料的生物相容性问题.因此,考虑引入更多的生物相容性良好的发光物质,如碳点^[90]、天然发光的丝胶^[46]、蚕丝蛋白质等^[91]用于发光自愈合凝胶体系的设计,借鉴这些生物相容性良好的发光材料设计发光自愈合凝胶将扩大其在生物医学领域中的应用.最近,Yan 等^[92]报道了基于纳米金和胶原蛋白之间的自组装作用得到的可注射自愈合水凝胶,并结合纳米金颗粒的光热治疗特性,以及将该水凝胶作为光敏药物的载体用于光动力治疗,实现了光热和光动力两种治疗组合,使其拥有治疗的高效性,为发光自愈合凝胶在生物医学领域的应用提供了新思路.因此,在发光自愈合凝胶以后的发展中,需要考虑引入更多的生物相容良好的功能性物质来拓展其在生物医学领域中的应用.因此,从新的自愈合机理和引入种类更多的发光物质两方面

来着手设计新的凝胶体系,将会极大丰富发光自愈合凝胶的种类和用途,具有极大的发展前景.

其次,发光自愈合凝胶的力学性能还有待提高.目前,所报道的发光自愈合凝胶大多数是基于金属配位作用和超分子化学的小分子凝胶,这些凝胶的力学性能较差,有时不能满足一些场合的使用要求.同时,配位作用中合成的配体,往往结构复杂且难溶于水,需要使用强极性溶剂,这些都限制了凝胶的应用.发光自愈合凝胶的设计需要同时考虑自愈合性能和发光性能,且两者需要互不影响、协同调控,这必须从分子设计的角度综合考虑多种功能的互补,正由于这种限制,可供选择的单体和发光物质主要是小分子物质,导致力学性能较差,这也是发光自愈合凝胶种类较少的原因之一.

发光自愈合凝胶同自愈合凝胶一样,还没有系统的机理和模型定量描述其自愈合性能.发光自愈合凝胶的主要表征手段还是宏观的自愈合实验、拉伸/压缩测试和流变学测试等,目前还没有一定的测试标准,完善的自愈合性能评价体系还有待于研究者共同建立.目前报道的发光自愈合凝胶,主要关注的是自愈合性能和发光性能.同时,关于有些发光自愈合凝胶的发光性能和自愈合性能间的相互影响、相互作用的机理很少阐明,而且很少考虑该类凝胶材料的实际应用问题,特别是其在生物医学领域的应用.因此,在以后的发展中,从理论和实验相结合的角度,指导发光自愈合凝胶的发展将具有重大的意义,拓展发光自愈合凝胶的实际应用,这些方面都还有待于发展.

致谢 本工作得到了苏州纳米科技协同创新中心和福建吉特瑞生物科技有限公司的资助,特此致谢.

参考文献

- Annabi N, Tamayol A, Uquillas JA, Akbari M, Bertassoni LE, Cha C, Gulden C, Mehmet RD, Nicholas AP, Ali K. *Adv Mater*, 2014, 26: 85–124
- Chen YM, Tanaka M, Gong JP, Yasuda K, Yamamoto S, Shimomura M, Osada Y. *Biomaterials*, 2007, 28: 1752–1760
- Chen YM, Shiraishi N, Satokawa H, Kakugo A, Narita T, Gong JP, Osada Y, Yamamoto K, Ando J. *Biomaterials*, 2005, 26: 4588–4596
- Wang HY, Heilshorn SC. *Adv Mater*, 2015, 27: 3717–3736
- Zhang HJ, Xia HS, Zhao Y. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1233–1236
- Phadke A, Zhang C, Arman B, Hsu CC, Mashelkar RA, Lele AK, Tauber M, Arya G, Varghese S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4383–4388
- Zheng WJ, Gao J, Wei Z, Zhou JX, Chen YM. *Eur Polym J*, 2015, 72: 514–522
- Holten-Andersen N, Harrington MJ, Birkedal H, Lee BP, Messersmith PB, Lee KY, Waite JH. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 2651–2655
- Wei ZJ, He J, Liang T, Oh H, Athas J, Tong Z, Wang CY, Nie ZH. *Polym Chem*, 2013, 4: 4601–4605

- 10 Sun TL, Kurokawa T, Kuroda S, Ihsan AB, Akasaki T, Sato K, Haque MA, Nakajima T, Gong JP. *Nat Mater*, 2013, 12: 932–937
- 11 Nejadnik MR, Yang X, Bongio M, Alghamdi HS, van den Beucken JJ, Huysmans MC, Jansen JA, Hilborn J, Ossipov D, Leeuwenburgh SC. *Biomaterials*, 2014, 35: 6918–6929
- 12 Bai T, Liu SJ, Sun F, Sinclair A, Zhang L, Shao Q, Jiang SY. *Biomaterials*, 2014, 35: 3926–3933
- 13 Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, 2011, 2: 511–517
- 14 Takashima Y, Hatanaka S, Otsubo M, Nakahata M, Kakuta T, Hashidzume A, Hamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, 2012, 3: 1270–1278
- 15 Zheng B, Wang F, Dong S, Huang F. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1621–1636
- 16 Yu XD, Chen LM, Zhang MM, Yi T. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5346–5371
- 17 He LR, Fullenkamp DE, Rivera JG, Messersmith PB. *Chem Commun*, 2011, 47: 7497–7499
- 18 Zhang M, Xu D, Yan X, Chen J, Dong S, Zheng B, Huang FH. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7011–7015
- 19 Roberts MC, Hanson MC, Massey AP, Karren EA, Kiser PF. *Adv Mater*, 2007, 19: 2503–2507
- 20 Yang B, Zhang YL, Zhang X, Tao L, Li SX, Wei Y. *Polym Chem*, 2012, 3: 3235–3238
- 21 Zhang YL, Tao L, Li SX, Wei Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2894–2901
- 22 Wei Z, Yang JH, Liu ZQ, Xu F, Zhou JX, Zrinyi M, Osada Y, Chen YM. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1352–1359
- 23 Deng GH, Tang CM, Li FY, Jiang HF, Chen YM. *Macromolecules*, 2010, 43: 1191–1194
- 24 Liu FY, Li FY, Deng GH, Chen YM, Zhang BG, Zhang J, Liu CY. *Macromolecules*, 2012, 45: 1636–1645
- 25 Deng GH, Li FY, Yu HX, Liu FY, Liu CY, Sun WX, Jiang FH, Chen YM. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 275–279
- 26 Canadell J, Goossens H, Klumperman B. *Macromolecules*, 2011, 44: 2536–2541
- 27 Yoon JA, Kamada J, Koynov K, Mohin J, Nicolay R, Zhang YZ, Balazs AC, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2012, 45: 142–149
- 28 Lu SY, Gao CM, Xu XB, Bai X, Duan HG, Gao NN, Feng C, Xiong Y, Liu, MZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13029–13037
- 29 Ghobril C, Charoen K, Rodriguez EK, Nazarian A, Grinstaff MW. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14070–14074
- 30 Shi Y, Wang M, Ma CB, Wang YQ, Li XP, Yu GH. *Nano Lett*, 2015, 15: 6276–6281
- 31 Hur J, Im H, Kim SW, Kim J, Chung DY, Kim TH, Jo KH, Hahn JH, Bao ZN, Hwang S, Park N. *Acs Nano*, 2014, 8: 10066–10076
- 32 Zhang YL, Yang B, Zhang XY, Xu LX, Tao L, Li SX, Wei Y. *Chem Commun*, 2012, 48: 9305–9307
- 33 Li YH, Huang GY, Zhang XH, Li BQ, Chen YM, Lu TL, Lu TJ, Xu F. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 660–672
- 34 Yu C, Wang CF, Chen S. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1235–1242
- 35 Zhang EZ, Wang T, Zhao L, Sun WX, Liu XX, Tong Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22855–22861
- 36 Haraguchi K, Uyama K, Tanimoto H. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1253–1258
- 37 Wagner DE, Eisenmann KM, Nestor-Kalinoski AL, Bhaduri SB. *Acta Biomater*, 2013, 9: 8422–8432
- 38 Bünzli JCG. *Chem Rev*, 2010, 110: 2729–2755
- 39 Kang XJ, Cheng ZY, Yang DM, Ma PA, Shang MM, Peng C, Dai YL, Lin J. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1470–1481
- 40 Chung HJ, Kodu Y, Moon HJ, Jeong B. *Biomacromolecules*, 2016, 17: 1075–1082
- 41 Heo YJ, Shibata H, Okitsu T, Kawanishi T, Takeuchi S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 13399–13403
- 42 Li J, Hong X, Liu Y, Wang YW, Li JH, Bai YB, Li TJ. *Adv Mater*, 2005, 17: 1235–1242
- 43 Jiang YN, Yang XD, Ma C, Wang CX, Li H, Dong FX, Zhai XM, Yu K, Lin Q, Yang B. *Small*, 2010, 6: 2673–2677
- 44 Sun LN, Peng HS, Stich MI, Achatz D, Wolfbeis OS. *Chem Commun*, 2009, 33: 5000–5002
- 45 Kharlampieva E, Kozlovskaya V, Zavgorodnya O, Lilly GD, Kotov NA, Tsukruk VV. *Soft Matter*, 2010, 6: 800–807
- 46 Wang Z, Zhang YH, Zhang JX, Huang L, Liu J, Li YK, Zhang GZ, Kundu SC, Wang L. *Sci Rep*, 2014, 4: 7064–7075
- 47 Liu J, Qi C, Tao KX, Zhang JX, Zhang J, Xu L, Jiang XL, Zhang YT, Huang L, Li QL, Xie HJ, Gao JB, Shuai XM, Wang GB, Wang Z, Wang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 6411–6422
- 48 Wei Z, Yang JH, Du XJ, Xu F, Zrinyi M, Osada Y, Li F, Chen YM. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 1464–1470
- 49 Wei Z, Yang JH, Zhou JX, Xu F, Zrinyi M, Dussault PH, Osada Y, Chen YM. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 8114–8131
- 50 Li Z, Wei Z, Xu F, Li YH, Lu TJ, Chen YM, Zhou GJ. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1191–1196
- 51 Chen YM, Liu ZQ, Feng ZH, Xu F, Liu JK. *J Biomed Mater Res A*, 2014, 102: 2258–2267
- 52 Zheng WJ, An N, Yang JH, Zhou JX, Chen YM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1758–1764
- 53 Liu ZQ, Wei Z, Zhu XL, Huang GY, Xu F, Yang JH, Osada Y, Zrinyi M, Li JH, Chen YM. *Colloid Surface B*, 2015, 128: 140–148
- 54 Haider H, Yang CH, Zheng WJ, Yang JH, Wang MX, Yang S, Zrinyi M, Osada Y, Suo ZG, Zhang QQ, Zhou JX, Chen YM. *Soft Matter*,

- 2015, 11: 8253–8261
- 55 Zheng WJ, Liu ZQ, Xu F, Gao J, Chen YM, Gong JP, Osada Y. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 641–649
- 56 Wang Q, Mynar JL, Yoshida M, Lee E, Lee M, Okuro K, Kinbara K, Aida T. *Nature*, 2010, 463: 339–343
- 57 Eliseeva SV, Bunzli JC. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 189–227
- 58 Wei HB, Du SM, Liu Y, Zhao HX, Chen CY, Li ZB, Lin J, Zhang Y, Zhang J, Wan XH. *Chem Commun*, 2014, 50: 1447–1450
- 59 Wei HB, Shi N, Zhang JL, Guan Y, Zhang J, Wan XH. *Chem Commun*, 2014, 50: 9333–9335
- 60 Li C, Chen P, Shao Y, Zhou X, Wu YZ, Yang ZQ, Li ZB, Weil T, Liu DS. *Small*, 2015, 11: 1138–1143
- 61 Ji XB, Shi BB, Wang H, Xia DY, Jie KC, Wu ZL, Huang FH. *Adv Mater*, 2015, 27: 8062–8066
- 62 Weng WG, Fang XL, Zhang H, Peng HY, Lin YJ, Chen YJ. *Eur Polym J*, 2013, 49: 4062–4071
- 63 Martinez-Calvo M, Kotova O, Mobius ME, Bell AP, McCabe T, Boland JJ, Gunnlaugsson T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1983–1992
- 64 McCarney EP, Byrne JP, Twamley B, Martinez-Calvo M, Ryan G, Mobius ME, Gunnlaugsson T. *Chem Commun*, 2015, 51: 14123–14126
- 65 Borre E, Stumbe JF, Bellemine-Lapont S, Mauro M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1313–1317
- 66 Chen H, Ma X, Wu SF, Tian H. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14149–14152
- 67 Bhattacharjee S, Bhattacharya S. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17889–17898
- 68 Xu ZY, Peng JX, Yan N, Yu H, Zhang SS, Liu KQ, Fang Y. *Soft Matter*, 2013, 9: 1091–1099
- 69 Luo F, Sun TL, Nakajima T, Kurokawa T, Zhao Y, Sato K, Ihsan AB, Li XF, Guo HL, Gong JP. *Adv Mater*, 2015, 27: 2722–2727
- 70 Zheng J, Xiao P, Liu W, Zhang JW, Huang YJ, Chen T. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37: 265–270
- 71 Wang MX, Yang CH, Liu ZQ, Zhou JX, Xu F, Suo ZG, Yang JH, Chen YM. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 465–471
- 72 Qiao Y, Lin YY, Zhang SF, Huang JB. *Chemistry*, 2011, 17: 5180–5187
- 73 Liu FY, Carlos LD, Ferreira RA, Rocha J, Gaudino MC, Robitzer M, Quignard F. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1945–1950
- 74 Miras HN, Yan J, Long DL, Cronin L. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7403–7430
- 75 Dong RJ, Zhu BS, Zhou YF, Yan DY, Zhu XY. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11633–11637
- 76 Bastings MM, Koudstaal S, Kieleyka RE, Nakano Y, Pape AC, Feyen DA, van Slochteren FJ, Doevendans PA, Sluijter JP, Meijer EW, Chamuleau SA, Dankers PY. *Adv Healthc Mater*, 2014, 3: 70–78
- 77 Hou S, Wang XF, Park S, Jin XB, Ma PX. *Adv Healthc Mater*, 2015, 4: 1491–1495
- 78 Dai XY, Zhang YY, Gao LN, Bai T, Wang W, Cui YL, Liu WG. *Adv Mater*, 2015, 27: 3566–3571
- 79 Lu DL, Lei JY, Wang LZ, Zhang JL. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8746–8749
- 80 Sudip KB, Wei LL, Jagadees JV. *Langmuir*, 2010, 26: 7464–7468
- 81 Gostl R, Senf A, Hecht S. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1982–1996
- 82 Jia Y-G, Zhu XX. *Chem Mater*, 2015, 27: 387–393
- 83 Miyamae K, Nakahata M, Takashima Y, Harada A. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8984–8987
- 84 Scypinski S, Cline LJ. *Anal Chem*, 1984, 56: 322–327
- 85 Yan N, Xu ZY, Diehn KK, Raghavan SR, Fang Y, Weiss RG. *Langmuir*, 2013, 29: 793–805
- 86 Zhang Y, Yang ZM, Yuan F, Gu HW, Gao P, Xu B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15028–15029
- 87 Ozawa T, Asakawa T, Ohta A, Miyagishi S. *J Oleo Sci*, 2007, 56: 587–593
- 88 Ajayaghosh A, Praveen VK, Srinivasan S, Varghese R. *Adv Mater*, 2007, 19: 411–415
- 89 Srinivasan S, Babu PA, Mahesh S, Ajayaghosh A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15122–15123
- 90 Lim SY, Shen W, Gao Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 362–381
- 91 Tansil NC, Koh LD, Han MY. *Adv Mater*, 2012, 24: 1388–1397
- 92 Xing RR, Liu K, Jiao TF, Zhang N, Ma K, Zhang RY, Zou QL, Ma GH, Yan XH. *Adv Mater*, 2016, 28: 3669–3676

Recent progress in luminescent self-healing gels

Haibo Zeng^{1,2}, Shaoan Yang^{1,2}, Yongmei Chen^{1,2*}

¹ Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Minister of Education, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

² State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, International Center for Applied Mechanics, School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding author (email: chenym@mail.xjtu.edu.cn)

Abstract: The self-healing phenomenon universally existed in organisms (from molecular level repair of DNA to macroscopic level repair of the soft tissue) is extremely important for organisms to maintain their normal physiological functions. As a smart soft material, self-healing gels attracted much attention owing to repair the damaged structures and functions just like biological features. There is a great challenge to design novel self-healing gels in order to meet the need of multi-functional flexible gels. Endowing self-healing gels with photoluminescent property can promote and extend the applications of gels in biomedical field (biological imaging, drug delivery and biosensors, etc.) and engineering (optical switch, pH sensors and thermal sensors, etc.), which attracts more attention of researchers. This paper reviews the latest design ideas, performance of photoluminescent self-healing gels and their potential applications. The challenges and future development about photoluminescent self-healing gels is also proposed here.

Keywords: gel, luminescence, self-healing, constitutional dynamic chemistry

doi: 10.1360/N032016-00095