

分类号: TS190.5

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学号: 2220420106

安徽工程大学

题 目 蛋白复合离子凝胶纤维的制备及性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND PROPERTIES OF
PROTEIN COMPOSITE IONOGEL
FIBER

学生姓名: 吴军

指导教师: 刘新华 (教授)

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 先进纤维材料及应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：吴军

日期：2025 年 5 月 23 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：吴昊

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：刘以华

日期：2025 年 5 月 23 日

蛋白复合离子凝胶纤维的制备及性能研究

摘 要

离子凝胶由于其优良的离子导电性、热稳定性、电化学稳定性及机械性能，在柔性可穿戴电子器件、应变传感器、能量储存和人工智能等领域引起了广泛关注。然而，现阶段离子凝胶仍存在强度与韧性不协调、生物相容性差等不足，限制了离子凝胶应用领域的拓展。为此，我们选用含氨基、羧基的天然蛋白质为原料，利用导电性好、环境稳定等优势离子液体/深共晶溶剂，通过紫外光引发原位聚合，制备坚韧、绿色环保的蛋白复合离子凝胶纤维，对于新型功能纤维的设计、开发及在柔性电子器件领域的应用具有实际意义。本文围绕以下三个方面展开：

(1) 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究：以离子液体为溶剂，设计了一种具有高拉伸性、抗冻能力和耐高温性的羽毛角蛋白/聚（丙烯酸-N-异丙基丙烯酰胺）复合离子凝胶纤维。基于相分离策略，通过在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯中共聚两种具有不同溶解度的单体 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸，获得高机械性能和高结构稳定性的离子凝胶纤维。同时离子液体溶解羽毛角蛋白后形成多肽分子，能够与聚丙烯酸分子链之间形成氢键桥联作用，丰富了聚合物网络中的氢键种类，促使离子凝胶纤维在高倍拉伸条件下仍然能够保持良好的力学性能。实验结果表明，制备的离子凝胶纤维具有高断裂强度（11.1 MPa）、韧性（61.0 MJ m⁻³）、杨氏模量（18.6 MPa）、高拉伸性（806%应变），以及抗冻性和耐高温特性。

(2) 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究：针对上述离子液体基离子凝胶纤维成本高、毒性高等问题，以可聚合深共晶溶剂（PDES）作为底物，选择甲基丙烯酸和氯化胆碱作为 PDES 的氢键供体和氢键受体，为了克服 PDES 网络的过度刚性，引入天然牛奶。一方面牛奶内部的蛋白质可以与 PDES 分子链形成强氢键相互作用，赋予纤维出色的拉伸强度（7.52 MPa）；另一方面，牛奶中的脂肪可以提高 PDES 网络的流动性，赋予纤维优良的柔韧性。同时，牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维在极端环境（-60 至 60℃）下也表现出较高的稳定性和在高湿度下的自愈合性能。基于该牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的应变传感器，可以用来监测人体运动信号，显示

了在柔性可穿戴电子设备领域有潜在应用。

(3) PVA@PDES 芯鞘结构离子凝胶纤维制备及性能研究：针对上述牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维无法进行连续化生产、亲肤性较差等问题，采用同轴湿法纺丝技术，引入聚乙烯醇（PVA）作为鞘层，成功构建芯鞘结构离子凝胶（PVA@PDES）纤维。在离子凝胶体系中引入金属盐离子（ Eu^{3+} ， Tb^{3+} ， Li^{+} ）以提高离子凝胶的力学性能（断裂强度 6.09 MPa、断裂伸长率 2290%）。基于该芯鞘结构离子凝胶纤维的应变传感器，可以用来监测人体运动信号，在柔性可穿戴电子设备领域具有潜在应用价值。

关键词：离子凝胶纤维，柔性可穿戴传感器，羽毛角蛋白，牛奶蛋白，湿法纺丝

PREPARATION AND PROPERTIES OF PROTEIN COMPOSITE IONOGEL FIBER

ABSTRACT

Ionogels have attracted widespread attention in the fields of flexible wearable electronic devices, strain sensors, energy storage, and artificial intelligence due to their excellent ionic conductivity, thermal stability, electrochemical stability, and mechanical properties. However, at the current stage, ionogels still have problems such as the lack of coordination between strength and toughness and poor biocompatibility, which limit the widespread application of most ionogels. To this end, we selected natural proteins containing amino groups and carboxyl groups as raw materials, utilized ionic liquids/deep eutectic solvents with advantages such as good electrical conductivity and environmental stability, and prepared tough, green and environmentally friendly protein composite ionogel fibers through in-situ polymerization initiated by ultraviolet light. This has practical significance for the design and development of new functional textiles and their application in the field of flexible electronic devices. This article is developed around the following three aspects:

(1) Preparation and performance study of feather keratin composite ionogel fiber: using an ionic liquid as a solvent, a feather keratin/poly (acrylic acid-N-isopropylacrylamide) composite ionogel fiber with high stretchability, antifreeze ability, and high temperature resistance was designed. Based on the phase separation strategy, by copolymerizing two monomers, N-isopropylacrylamide and acrylic acid, with different solubilities in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate, ionogel fibers with high mechanical properties and high structural stability were obtained. At the same time, the polypeptide molecules formed after the ionic liquid dissolved the feather keratin can form hydrogen bond bridging effects between the polyacrylic acid molecular chains, enriching the types of hydrogen bonds in the polymer network and enabling the ionogel fibers to still maintain good mechanical properties under high-strain stretching conditions. The experimental results show that the prepared ionogel

fibers have high fracture strength (11.1 MPa), toughness (61.0 MJ m⁻³), Young's modulus (18.6 MPa), high stretchability (~ 806% strain), as well as antifreeze and high temperature resistance characteristics.

(2) Preparation and performance study of milk protein composite ionogel fiber: aiming at the problems of high cost and high toxicity of the above-mentioned ionic liquid-based ionogel fibers, a polymerizable deep eutectic solvent (PDES) was used as the substrate, and methacrylic acid and choline chloride were selected as the hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor of PDES. To overcome the excessive rigidity of the PDES network, natural milk was introduced. On the one hand, the proteins inside the milk can form strong hydrogen bond interactions with the PDES molecular chains, endowing the fibers with excellent tensile strength (7.52 MPa); on the other hand, the fat in the milk can improve the fluidity of the PDES network, endowing the fibers with excellent flexibility. At the same time, the milk protein composite PDES ionogel fibers also exhibit high stability in extreme environments (-60 to 60 °C) and self-healing properties under high humidity. The strain sensor based on this milk protein composite ionogel fiber can be used to monitor human motion signals, demonstrating potential applications in the field of flexible wearable electronic devices.

(3) Preparation and performance study of PVA@PDES core-sheath structure ionogel fiber: aiming at the problems that the above-mentioned milk protein composite PDES ionogel fibers cannot be continuously produced and have poor skin-friendliness, coaxial wet spinning technology was adopted, and polyvinyl alcohol (PVA) was introduced as the sheath layer to successfully construct core-sheath structured ionogel (PVA@PDES) fibers. Metal salt ions (Eu³⁺, Tb³⁺, Li⁺) were introduced into the ionogel system to improve the mechanical properties of the ionogel (fracture strength 6.09 MPa, elongation at break 2290%). The strain sensor based on this core-sheath structured ionogel fiber can be used to monitor human motion signals and has potential application value in the field of flexible wearable electronic devices.

Wu Jun (textile science and engineering)

Supervised by Liu Xinhua

KEY WORDS: ionogel fiber, flexible wearable sensor, feather keratin, milk protein, wet spinning

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 离子凝胶	2
1.2.1 离子凝胶概述	2
1.2.2 离子液体基离子凝胶	2
1.2.3 深共晶溶剂基离子凝胶	2
1.3 离子凝胶纤维	3
1.3.1 离子凝胶纤维的制备方法	3
1.3.2 离子凝胶纤维的性能	7
1.3.3 离子凝胶纤维的应用	11
1.4 课题内容及意义	12
1.4.1 研究内容	12
1.4.2 研究意义及创新点	13
第 2 章 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	15
2.2.1 实验材料	15
2.2.2 实验仪器与设备	15
2.2.3 实验方法	15
2.2.4 测试表征	16
2.3 结果与讨论	17
2.3.1 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的制备与性能研究	17
2.3.2 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的制备与性能研究	21
2.4 本章小结	26
第 3 章 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究	27
3.1 引言	27

3.2 实验部分	28
3.2.1 实验材料	28
3.2.2 实验仪器与设备	28
3.2.3 实验方法	28
3.2.4 测试表征	29
3.3 结果与讨论	30
3.3.1 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的化学结构表征	30
3.3.2 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维形貌表征	33
3.3.3 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的力学性能	33
3.3.4 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的耐极端温度性	35
3.3.5 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的导电性能	36
3.3.6 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的自愈合性能	37
3.3.7 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的人体运动检测应用	38
3.4 本章小结	39
第 4 章 PVA@PDES 芯鞘结构离子凝胶纤维制备及性能研究.....	40
4.1 引言	40
4.2 实验部分	40
4.2.1 实验材料	40
4.2.2 实验仪器与设备	41
4.2.3 实验方法	41
4.2.4 测试表征	42
4.3 结果与讨论	42
4.3.1 PVA@PDES 离子凝胶纤维的制备	42
4.3.2 PVA@PDES 离子凝胶纤维化学结构表征	43
4.3.3 PVA@PDES 离子凝胶纤维形貌表征	44
4.3.4 PVA@PDES 离子凝胶纤维的力学性能	45
4.3.5 PVA@PDES 离子凝胶纤维的导电性能	47
4.3.6 PVA@PDES 离子凝胶纤维的传感应用	49
4.4 本章小结	49
第 5 章 结论与展望.....	51
5.1 结论	51

5.2 展望	51
参考文献	53
攻读学位期间发表的论文和其他成果	62

第 1 章 绪论

1.1 引言

纤维材料具有优良的柔韧性和可编织性，赋予纤维基材料高结构可控性、高适应性和功能集成性，因而在组织工程^[1]、生物医学^[2,3]、能量收集^[4]、光学设备^[5]、可穿戴设备^[6,7]和软机器人^[8,9]等领域有潜在应用。现阶段，导电纤维通常采用金属（如纳米金、银纳米颗粒）、导电聚合物（如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩）、二维材料（如石墨烯、MXene、黑磷）等作为导电介质，存在界面相容性差等问题，限制了其实际应用^[10-13]。

近年来，受生物系统离子传输机制的启发，基于可移动离子实现信号传导的离子导体备受关注，如：水凝胶和离子凝胶^[14]。与传统的电子导体不同，这种材料以可移动离子作为在聚合物网络内传输的信号载体，且具有可调节的机械性能。因此，离子凝胶纤维有望成为制造可拉伸、坚韧的柔性传感器的潜在候选材料。然而，现阶段，构筑具有极端环境稳定性、使用寿命长的离子凝胶纤维仍是一大挑战。开发具有优异力学性能、化学稳定性、导电性、亲肤性、低成本且绿色的柔性可编织凝胶纤维，探索其在医疗健康、柔性可穿戴等方面的应用，对于新型功能织物的设计、开发及其在柔性电子器件领域的应用具有现实意义。

凝胶材料按分散介质的不同，可分为水凝胶、有机凝胶、离子凝胶和气凝胶等，按来源不同可分为天然凝胶和合成凝胶^[15,16]。相比于天然凝胶，合成凝胶可以通过分子设计，实现结构、性能的精确调控，受到人们的广泛研究。然而传统合成凝胶机械性能通常较差，难以满足实际应用，因此，如何提高其机械性能、延长使用寿命，实现导电性、自愈合、智能响应和易加工等性能的协同统一，满足其长期稳定使用的需求，是目前凝胶材料面临的问题和挑战。为了解决这一问题，研究者通过向凝胶分子中引入双网络结构^[17,18]、非共价相互作用^[19-21]（氢键、疏水相互作用、主客体相互作用、静电相互作用）等，来改善凝胶材料的机械性能。此外，使用水、有机溶剂、离子液体（IL）作为分散介质的传统凝胶在耐温性、稳定性和成本上的缺陷，使得它们很难满足复杂场景的应用和大规模工业化生产。因此，开发坚韧、绿色环保、低成本的凝胶势在必行。

深共晶溶剂（DES）是一种新型绿色溶剂，由氢键供体（HBD）和氢键受体（HBA）组成，熔点低，可替代离子液体，具有生物降解性、良好的导电性、低蒸气压、价格低廉和可设计性等优点，是构筑凝胶的良好分散介质，为上述挑战提供了新思路^[22]。可聚合深共晶溶剂（PDES）是一类绿色、可持续性和高度定制化的材料，具有良好的溶解性、低挥发性、低毒性和优异的热稳定性等特点。用 PDES 作为凝胶介质，一方面作为溶剂，另一方面又能作为聚合单体，具有更高的原子经济价值。通过光聚合制备的 PDES 凝胶的单体转化率极高（>97%）且具有优良的生物相容性^[23,24]。

本章主要从离子凝胶纤维的制备方法、性能及应用研究等方面进行相关概述。

1.2 离子凝胶

1.2.1 离子凝胶概述

凝胶是一类由液体（水分子、有机溶剂或离子液体）或空气为分散介质，具有三维聚合物网络结构的粘弹性材料^[16]。现阶段，水凝胶和离子凝胶被认为是离子导体的候选材料。然而，水凝胶存在诸如锁水能力差、不耐温等缺陷，因此，研究人员开发了离子凝胶。离子凝胶通常由聚合物基体在离子液体中通过物理或化学交联而形成的具有三维网络结构的凝胶材料^[26]。相比之下，新兴的离子凝胶具有蒸气压可忽略不计、在宽温度范围内稳定性高等特性，尤其适合用于解决水凝胶所存在的上述问题^[25]。目前，已经开发出各种离子凝胶材料。离子凝胶的分散介质主要为离子液体和深共晶溶剂，其中深共晶溶剂是一种新型离子液体。近年来，基于 IL 和 DES 的凝胶作为新型凝胶，因其化学、热和电化学稳定性、非挥发性和不可燃性等优点而受到广泛关注。

1.2.2 离子液体基离子凝胶

离子液体是在室温附近呈液态的有机盐，仅由阴离子和阳离子组成，具有较高的离子电导率、热稳定性、低饱和蒸汽压等独特的性质。离子液体凝胶材料可以很好的将聚合物网络的柔韧性和离子液体的高离子电导率以及热稳定性结合起来，为柔性可拉伸离子导体材料的制备提供了一种思路。

Yang 等^[27]通过 2-羟乙基丙烯酸酯（HEA）/1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐（BMIMBF₄）的一步光聚合，合成了一种高度可拉伸，且具有热敏性的导电离子凝胶。重要的是，其表现出较宽的可调相变温度（17.5-42.5 °C）和可逆的颜色/透明度切换，可应用于智能窗口和温度/运动监测。Liu 等^[28]在 1-乙基-3-甲基-咪唑类氯化物（EMIMCl）中，加入甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、壳聚糖（CS）和水，通过紫外灯照射后得到坚韧的凝胶，其断裂伸长率高达 500%，抗压强度在 1000 kPa 以上，经 500 次连续加载-卸载循环压缩试验后，仍表现出类似橡胶的优异恢复性能。Zhao 等^[29]将离子液体 BMIMBF₄ 固定到聚醋酸乙烯酯和聚偏二氟乙烯中，用该离子凝胶聚合物电解质制备超级电容器，经过 100 次充放电循环后，电容损耗<2%。

1.2.3 深共晶溶剂基离子凝胶

深共晶溶剂是在一种由氢键供体（如酰胺、羧酸、多元醇、无机盐类及水合盐类等）与氢键受体（如季铵盐、两性粒子等）组合而成的多组分低熔点混合物，因此又被称为低共熔溶剂，可以简单理解为混合体系中熔点的降低。2003 年由 Abbott 等人^[30]首次提出并命名 DES，是一类新型环境友好的溶剂。其物理、化学性质与离子液体相近，被诸多学者认为是一种新型离子液体^[31]。随着绿色化学工业的发展，DES 作为一种绿色 IL，不仅具有成本低、易于获取、生态友好、生物相容性好、生物可降解等优点，还具有高的可设计自由度，宽的耐温性，良好的离子导电性，以及对许多难溶于水或脂溶性化合

物的强溶解能力等特性^[32,33]。然而,单纯的 DES 离子凝胶存在氢键网络交联程度低、延展性差等缺陷。

可聚合深共晶溶剂是一类新型的离子导电液体,是由固-液甚至固-固混合物,通过氢键作用形成的黏稠液体,与 DES 不同的是,其含有可聚合单体^[34]。PDES 作为具有可调控的力学性能、自修复能力和离子电导率的可拉伸离子导体,引起了人们的广泛关注,PDES 材料设计具备显著的多样化优势。其中,HBD 与 HBA 构成了基础框架,众多能够溶解或分散于前驱体的可聚合单体、聚合物、小分子、大分子、离子等,都可借助共聚、构建双网络、掺杂等手段被固定在其中并对 PDES 材料的机械性能、导电性以及自愈合效率等特性进行有效调控^[34-36]。

2017 年,陈广学课题组^[37]利用氯化胆碱(ChCl)与丙烯酸(AA)之间的氢键相互作用,首次制备了可原位光聚合的 PDES 凝胶,并探讨了其在可图案化的柔性形变传感器中的应用。研究发现,制备的 PDES 可实现高透明度(光学透过率>80%)、离子电导率为 0.2 S m^{-1} 。Zhang 等^[38]基于氢键相互作用的 PDES,研制了一系列机械强度高、韧性好的离子凝胶。其表现出很高的弹性体力学性能,值得注意的是,这种离子凝胶能够承受穿刺,并且能够举起 10.5 kg 的重量(约为自身重量的 9500 倍)而没有任何破坏。此外,该系列离子凝胶还具有高透明度、导电性($0.007\sim 0.04 \text{ S m}^{-1}$)、宽应变范围和良好的自愈合能力。Zhao 等^[24]开发由聚(AA-ChCl)型超分子深共晶聚合物网络和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)网络组成的无液双网络离子导体(LFDNICs)。韧性高达 268 MJ m^{-3} ,可承受穿刺,且显示出良好的生物相容性。Sun 等^[39]通过 PDES 处理纤维素浆,制备出一种离子弹性体,其表现出高拉伸性(3210%),良好的机械强度(0.46 MPa),良好的自愈性能和环境稳定性。Wang 等^[40]报道了一系列通过液态金属交联的 PDES 弹性体,实现了导电性(0.13 S m^{-1})、高透明度(94.1%)、超拉伸性(2600%)、良好的自修复效率和抗冻性。Quan 等^[41]采用刚性的间苯二酚-甲醛树脂(RF)网络与柔性聚丙烯酸(PAA)网络复合,成功制备了双网络(DN)深共晶凝胶。

1.3 离子凝胶纤维

根据凝胶的不同构型,凝胶材料可加工成块状凝胶、膜状凝胶和凝胶纤维^[42]。纤维构型的凝胶,其机械灵活性优于块状或膜状构型,可以有效地适应不规则表面和复杂的变形,为人体皮肤创造一个更舒适的穿戴环境。

1.3.1 离子凝胶纤维的制备方法

1.3.1.1 连续制备法

连续制备法包括湿法纺丝、熔融纺丝、3D 打印、静电纺丝等,这些技术与离子凝胶网络的各种交联策略相结合,同步凝胶化过程与纤维形成过程,构建连续离子凝胶纤维^[43]。

(1) 湿法纺丝

湿法纺丝是将纺丝原液通过注射泵，以一定速度挤出到凝固浴中，通过双扩散使聚合物在凝固物中析出形成纤维的方法。可以通过调节纺丝条件来控制纤维结构，在制备高性能离子凝胶纤维方面具有巨大的潜力。通过改进湿法纺丝过程中的喷头，可得到具有中空^[44]、皮芯^[45]结构的纤维。

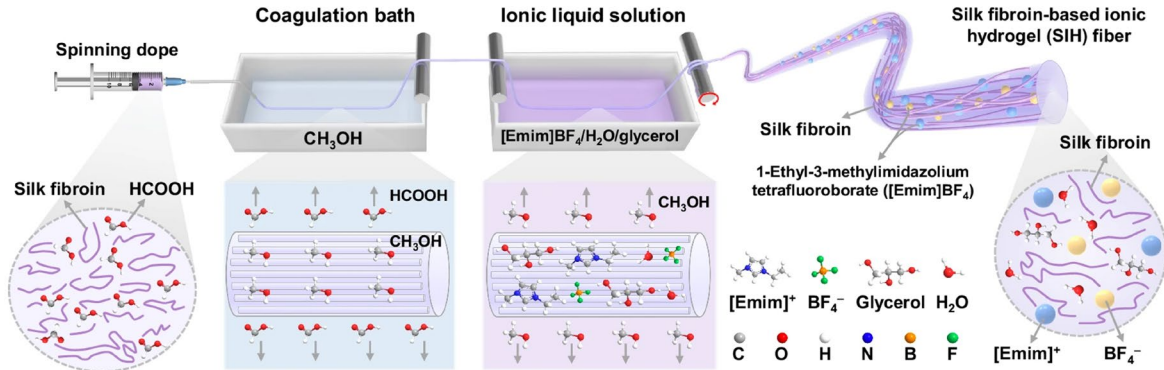


图1-1 离子凝胶纤维湿法纺丝示意图^[46]

Fig. 1-1 Schematic diagram of the wet spinning of ionogel fibers^[46]

Lu 等^[46]通过连续湿纺工艺，以天然丝素、离子液体（ $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ）和甘油为原料，制备了具有高强度、导电性和稳定性的丝素离子水凝胶（SIH）纤维。如图 1-1 是制备 SIH 纤维的工艺流程图，通过溶剂交换策略，使离子液体成功掺入 SIH 纤维中。SIH 纤维的性能可以通过离子液体浓度和后拉伸来调控，纤维抗拉强度高达 4 MPa，经后拉伸可进一步提高到 55 MPa。同时，纤维断裂伸长率可达 530%，是天然蚕丝（~25%）的 20 多倍，这可归因于离子液体 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 、甘油和水的塑化作用。 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 的掺入使 SIH 纤维具有稳定的高离子电导率（ $0.45 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ）。

（2）熔融纺丝

Sun 等^[47]通过连续熔融纺丝工艺，基于聚 N-异丙基丙烯酰胺（PNIPAM）、聚 N,N-二甲基丙烯酰胺（PDMA）和离子液体（ $[\text{EMI}][\text{TFSI}]$ ）制备了离子凝胶纤维。由于氢键动力学，随着温度升高，PNIPAM 链间的氢键相互作用转化为 PNIPAM 链与 $[\text{EMI}][\text{TFSI}]$ 间的氢键相互作用，粘度下降，离子凝胶易于加工。相应的，随着温度下降，粘度增加，离子凝胶纤维的形状凝固。

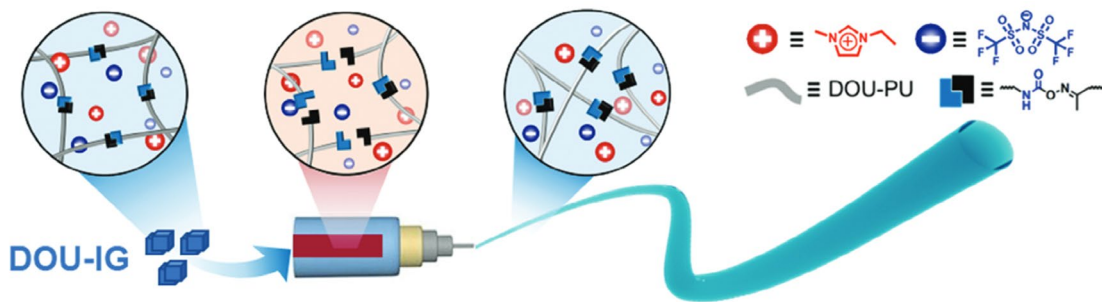


图1-2 连续熔融纺丝示意图^[48]

Fig. 1-2 Schematic diagram of continuous melt spinning^[48]

Tan 等人^[48]通过连续熔融纺丝技术，开发了一种基于动态共价交联网络的离子凝胶纤维。基于二甲基乙二酸乙二氨基甲酸酯基团（DOU）的动态/可逆特性，可对材料的流

变性能进行调控,赋予可纺性。所得纤维具有自愈合性能(自愈合效率>97%),有望用于制造下一代电子纺织品和其他可穿戴电子产品。

(3) 3D 打印

3D 打印又称增材制造。近年来,以凝胶为原材料,通过 3D 打印制造纤维支架受到广泛关注。Wu 等人^[49]基于深共晶溶剂,制备了具有优异性能的无液体导电离子凝胶(LFCIg)。通过在柔性电极上原位 3D 打印传感器阵列来检测轻质物体,并识别由此产生的空间压力变化。在柔性机器人、电子皮肤和生理信号监测方面具有广泛的应用潜力。Vorobiov 等人^[50]提出基于微晶纤维素(CNC)/PDES 的高形状保真度 3D 打印设计。制备含有 CNC 的油墨可挤出连续长丝,并应用于触摸传感器(图 1-3),结果表明,带有 3D 打印敏感层的组装传感器表现出约 90 ms 的低响应时间。

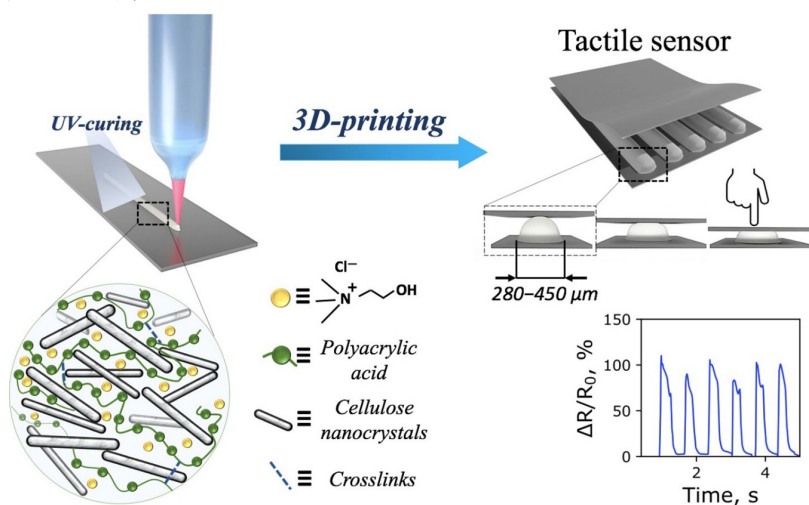


图1-3 3D 打印离子凝胶及其触摸传感器示意图^[50]

Fig. 1-3 Schematic diagram of the 3D printed ionogel and its touch sensor^[50]

(4) 静电纺丝

静电纺丝是一种高质量和高通量的纺丝方法,能够纺直径为 10 至 100 μm 的纤维并形成具有大比表面积的纳米纤维。静电纺丝过程中,在高压电场的作用下,带电荷的熔融聚合物溶液会被拉伸和纺丝(图 1-4 a)。

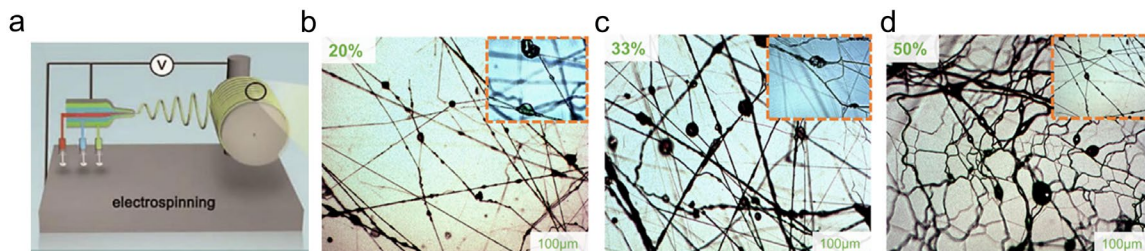


图1-4 a) 静电纺丝示意图^[52]; b-d) 电纺离子凝胶纤维膜的相应光学显微镜图像^[51]

Fig. 1-4 a) Schematic diagram of electrospinning^[52]; b-d) The corresponding optical microscope image of the electrospun ionogel fiber membrane^[51]

孙其君研究员团队^[51]通过静电纺丝方法,交联聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(P(VDF-HFP))和离子液体,制备了一种多功能的离子凝胶纤维膜。随着 IL 浓度的增加,更多的离子液滴粘附在缠结的 P(VDF-HFP)纤维上(图 1-4 b, c, d)。实验结果表

明,随着 IL 浓度增加,该离电传感器有更大的空间用于电容变化,具有潜在的高灵敏度。其在实时动态反馈系统、离子传感器、人机界面、能量收集等领域非常有前景。

1.3.1.2 不连续制备法

不连续制备法包括管状模具法、涂覆法和提拉纺丝法等,将凝胶化过程与纤维形成过程作为两个部分,为凝胶化过程提供了足够的反应时间,能方便地制备出长度有限、尺寸可控的离子凝胶纤维。

(1) 管状模具法

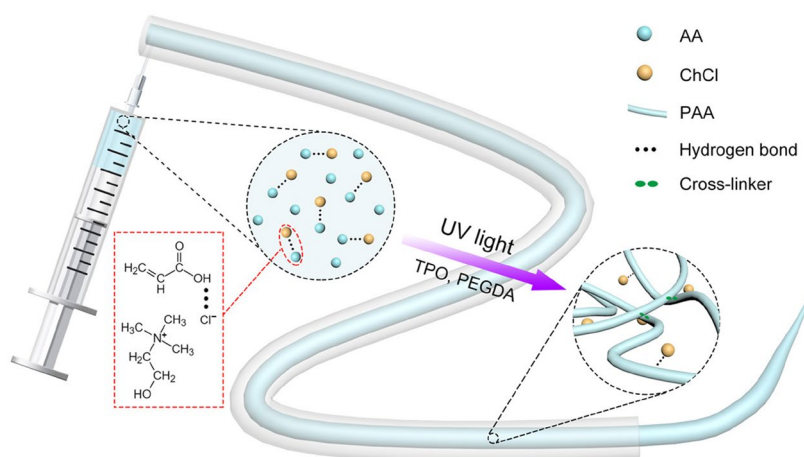


图1-5 管状模具法制备离子凝胶纤维示意图^[53]

Fig. 1-5 Schematic diagram of preparing ionic gel fibers by tubular mold method^[53]

Wang 等^[53]将氯化胆碱和丙烯酸均匀混合,选择二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA, 200)作为光引发剂和交联剂,通过简单的光聚合方法,快速制备一种新型透明导电聚合物纤维(图 1-5)。随着交联剂含量增加,离子凝胶纤维的力学强度增大而断裂伸长率减小,这是由于更多剂量的交联剂增加了聚合物网络的交联密度。相比于水凝胶,该 PDES 凝胶纤维具有优异的抗干燥性。

(2) 涂覆法

涂覆法也是简单、快速、低成本构建离子凝胶纤维的可行方法,不需要复杂的制备设备,常用的涂层技术包括浸涂法、刷涂法、喷涂法等。但实现离子凝胶在纤维上的致密与牢固涂层仍是一个艰巨的挑战,Li 等^[54]通过浸渍涂层技术,以棉纱为基材,吸附离子凝胶得到离子凝胶纤维。但在少于 3 次浸渍的情况下,离子凝胶量不足以形成连续和完整的涂层。与离子凝胶薄膜相比,离子凝胶纤维表现出同样优异的离子热电性能,且显著提高了拉伸强度和应变。

(3) 提拉纺丝法

时英坤等^[55]通过水挥发诱导的提拉纺丝过程,制备了基于聚甲基丙烯酸(PMAA)和 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯(EMIES)的离子液体凝胶纤维,得益于通过氢键自发纳米限域形成的多尺度相分离结构,所得离子液体凝胶纤维具有良好的拉伸性(707%)、导电性($0.12 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)以及抗冻性能,为开发面向智能感知的高性能离子导电纤维材料提

供了设计思路。

1.3.2 离子凝胶纤维的性能

离子凝胶纤维保留了与本征离子液体和聚合物网络的许多独特特性，例如机械强度、离子导电性、热稳定性和电化学稳定性以及非挥发性等特性，已成为人工智能等领域的有力候选者。离子凝胶的力学强度与其稳定性和实用性密切相关；拉伸性能和导电性则分别决定了器件的检测范围及精度；凝胶的环境稳定性可以增强柔性器件的耐久性，扩大器件的使用范围^[55-57]。下面主要讲述离子凝胶的一些典型特性。

1.3.2.1 力学性能

离子凝胶纤维的力学性能对其应用具有重要的影响，离子凝胶纤维在可穿戴电子器件^[58,59]、储能设备^[60,61]、致动器和传感器^[62,63]等领域展现出广阔的应用前景。力学性能是可穿戴电子产品设计的基础，材料需要贴合不规则曲面或在移动时不会失去性能，故需要具备足够的强度和拉伸性^[64]，而弹性模量、断裂应变等参数则决定了其形状保持能力和损伤阻力。现有离子凝胶的断裂强度仅 0.3-0.4 MPa，模量约 0.1-0.3 MPa，远低于结构材料的性能要求（以软骨为例，其断裂强度约 10 MPa）^[65,66]，与高性能水凝胶（断裂强度~7 MPa，模量~210 MPa，韧性~40,000 J m⁻²）^[67]也存在数量级差距。因此，致力于开发高强韧离子凝胶是保持器件高性能的必要条件。提高离子凝胶的力学性能一直是柔性离子传感器领域中的研究热点与难点，目前常见的力学性能调控方法包括多重相互作用的复合、微相分离策略、双网络体系的构建等^[68]。

（1）多重相互作用

构建多重相互作用的复合体系，常通过多重物理相互作用组合，或采用物理相互作用与化学相互作用复合。Zhao 等^[69]选择疏水性离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺（[EMIM][TFSI]），通过一步光引发聚合丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯和 N-异丙基丙酰胺（NIPAM），制备了水下自愈合离子凝胶。动态物理相互作用（氢键和离子-偶极相互作用）赋予了离子凝胶优秀的断裂伸长率（1400%）、断裂强度（0.5 MPa）。但是，动态物理相互作用通常较弱，对凝胶力学性能的提高有限。Yang 等^[70]复合动态二硫键和氢键，将具有高可逆性的芳香族二硫键嵌入聚氨酯中，制备的离子凝胶具有卓越的机械性能和室温自愈合性能。研究发现，离子液体显著降低了二硫键的可逆反应速率。这种抑制作用会减少动态聚合物网络中的解离单元，有利于提高离子凝胶的强度。因此，通过构建凝胶体系中的多重相互作用可实现对凝胶力学性能的调控。

（2）微相分离

微相分离策略是通过在离子凝胶中引入微观尺度的相分离结构，调节其力学性能。可以通过在离子液体中共聚具有不同相容性的单体获得微相分离，产生具有原位相分离的宏观均匀共价网络：一个富含聚合物的刚性相，能够耗散能量并增强离子凝胶力学性能；另一个富溶剂的弹性相，使得材料具有较大的断裂应变。Wang 等^[71]通过一步原位

相分离策略，由丙烯酰胺和丙烯酸在 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯中的共聚，产生坚韧可拉伸的离子凝胶。由于 AA 与 EMIES 具有良好的相容性，形成均匀的聚丙烯酸弹性域，赋予离子凝胶柔软性和延展性（图 1-6 a）；而 AAm 在 EMIES 中溶解度有限，形成富含氢键的刚性相分离域（PAAm）（图 1-6 b），在离子凝胶 P（AAm-co-AA）中氢键结构域通过高度溶剂化和软结构域连接，形成极其坚韧的离子凝胶（图 1-6 c）。

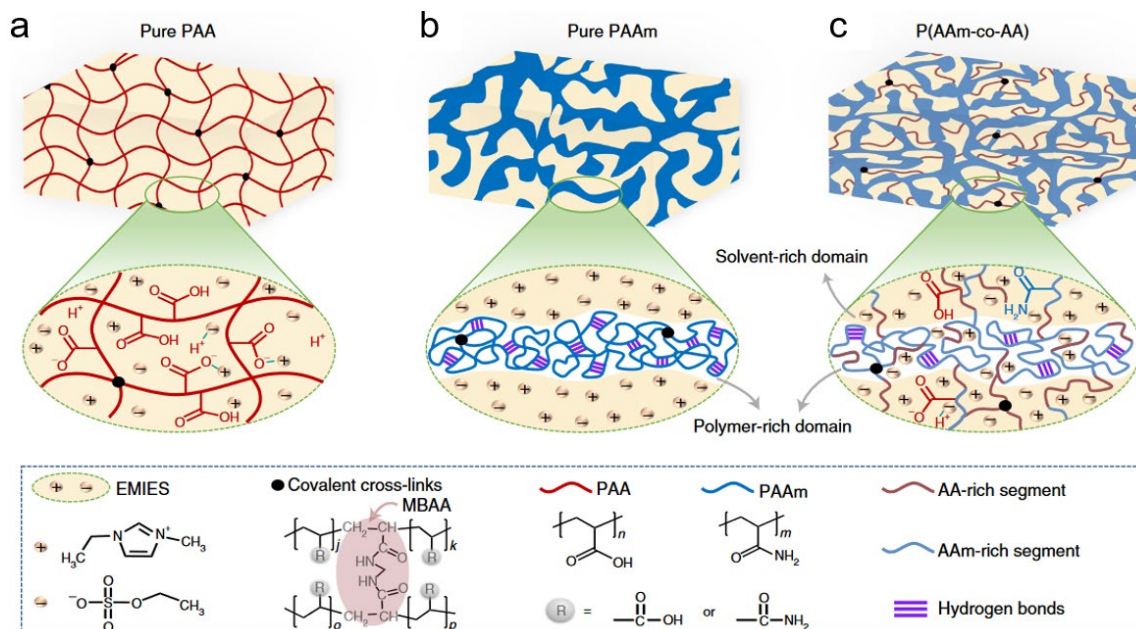


图1-6 三种离子凝胶的示意图^[71]。a) PAA 离子凝胶；b) PAAm 离子凝胶；c) P (AAm-co-AA)离子凝胶

Fig. 1-6 The schematic diagram of three ionogels^[71]. a) PAA ionogel; b) PAAm ionogel; c) P (AAm-co-AA) ionogel

（3）双网络体系

双网络交联是一种具有代表性的方法，被广泛应用于制备高韧性和优良拉伸性能的离子凝胶纤维。由于单一聚合物共价网络大多是刚性的，在拉伸过程中不能耗散能量，因此在单一聚合物基质中引入第二网络来增强凝胶机械性能，从而构建了具有双网络结构的凝胶^[72]。DN 离子凝胶包含两个彼此独立、无共价键连接却相互贯穿的聚合物网络。当离子凝胶在外力作用下产生形变时，首先是第一网络遭到破坏。在此过程中，第一网络会消耗大量能量。而第二网络因其具备较高的抗拉强度，能够在分子层面承受拉伸，进而维持聚合物网络的整体架构，达到使离子凝胶韧性增强的效果^[73]。Wu 等^[49]利用基于深共晶溶剂的创新双网络设计方法，制备了具有优异性能的非液体导电离子凝胶（LFCIg）。如图 1-7a 所示，在 LFCIg 体系中，明胶作为刚性网络与超分子 DES 聚合物网络一起形成双网络骨架。不同组分之间存在多种动态非共价交联（图 1-7 b），材料具有出色的机械性能（断裂应变为 2100%，断裂强度为 1.23 MPa）。

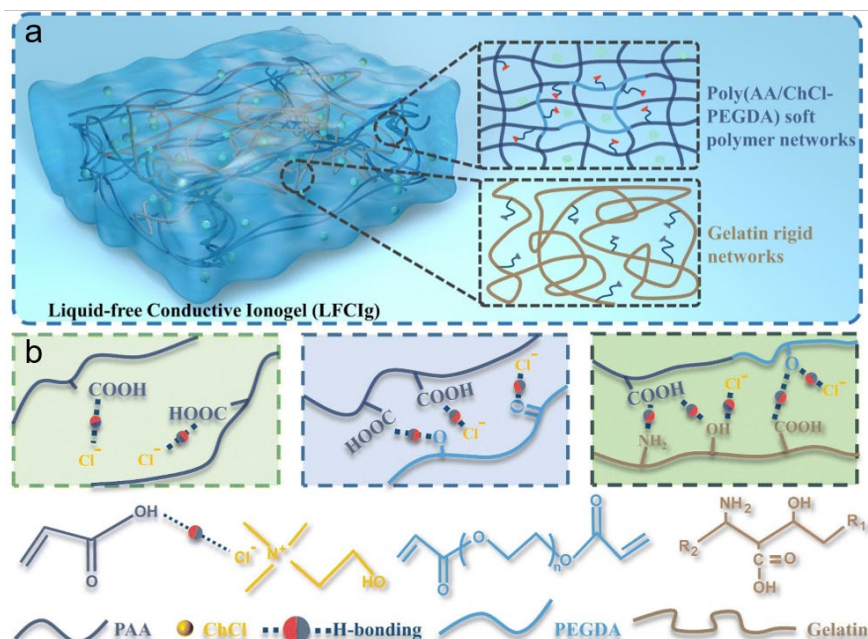


图1-7 双网络 LFCIg 的合成原理。a) LFCIg 的组成示意图。b) LFCIg 中各种组分之间的多重氢键相互作用的示意图^[49]

Fig. 1-7 The synthesis principle of dual network LFCIg. a) The composition diagram of LFCIg. b) A schematic diagram of multiple hydrogen bond interactions between various components in LFCIg^[49]

1.3.2.2 导电性能

具有高导电性的纤维是智能纺织品和可穿戴电子产品的重要组成部分^[74]。因此，在柔性可穿戴离子凝胶纤维研究领域，提高其导电性至关重要。离子导体是一种新型的交叉学科材料，能够在电势差的驱动下实现自由离子的定向迁移^[75]。离子导体的导电性高度依赖于导电通路中有效自由离子的浓度，这些有效自由离子能够抵抗拉伸破坏，从而使离子导体能够克服逾渗理论的限制^[58]。因此，离子凝胶纤维作为柔性传感器的基材，具有更高的导电性能和更好的稳定性，可以更可靠地传输信号，为可穿戴电子产品的长期稳定运行提供了重要保障。

在以IL作为溶剂介质时，其阳离子和阴离子在电场下分别向阴极、阳极移动形成电流。IL基离子凝胶的电导率主要由IL决定。然而，IL在离子凝胶内的迁移受到交叉聚合物网络的限制，导致离子电导率比纯IL低。离子凝胶的电导率主要受离子液体的化学性质、尺寸及粘度、聚合物网络孔径等影响^[76]。通常，由 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{DCA}]^-$ 等弱氢键能力的阴离子组成的离子凝胶，离子电导率更高^[14]。阳离子烷基链的长度影响IL的粘度，进而影响其离子电导率。如Zhang等^[77]报道含有 $\text{P}([\text{Vmim}1\text{O}2][\text{TFSI}]) / [\text{EMIM}][\text{TFSI}]$ 的离子凝胶，在25 °C下的电导率为 1.06 mS cm^{-1} 。王启刚课题组^[78]发现，水的引入可以显著提高离子凝胶的电导率。以水合 $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ 为流动相的离子凝胶，由于粘度降低，其离子电导率高于纯IL。因此，选择粘度低的离子液体可提高离子凝胶电导率。Ding等^[79]通过调节聚合物的含量，调节离子凝胶网络微孔的大小。当孔径增大时，离子电导率从 0.6 s m^{-1} 提高到 1.7 s m^{-1} 。

DES 的导电性机制主要依赖于氢键网络内的电荷转移和离子迁移。与 IL 相似，DES

基离子凝胶导电性与粘度、组成、聚合物网络等密切相关。DES 的粘度降低，离子运动能力增强，导电性显著提升。当 HBD 中羟基或羧基较多时，DESs 粘度较高，导电性较低。这可能是因为 HBD 中更多的羟基或羧基增强了分子之间的氢键，导致分子之间的迁移率降低，从而增加了粘度，降低了电导率。Quan 等^[41]利用由氯化胆碱-丙烯酸（ChCl-AA）和氯化胆碱-甘油（ChCl-G）组成的 DES，制备了间苯二酚-甲醛树脂（RF）复合聚丙烯酸（PAA）的双网络（DN）深共晶溶剂凝胶（RF/PAADN 凝胶）（图 1-8 a）。ChCl-G 的加入使 ChCl-AA 凝胶的电导率从 0.18 提高到 1.26 mS cm^{-1} （图 1-8 b, c）。由于 ChCl-AA 凝胶中高度缠结的网络结构限制了聚合物链的运动，无法提供高效的离子传输通道，从而导致离子电导率降低^[80]。通过使用高导电性的 ChCl-G 部分替代 ChCl-AA，可以降低溶剂的粘度，并减少聚合物网络的交联密度^[81]。这拓宽了凝胶网络中的离子迁移路径，促进了网络中氯离子和胆碱阳离子的自由移动。ChCl-G 的加入有利于提高凝胶的离子电导率，但也在一定程度上削弱了凝胶的机械性能。

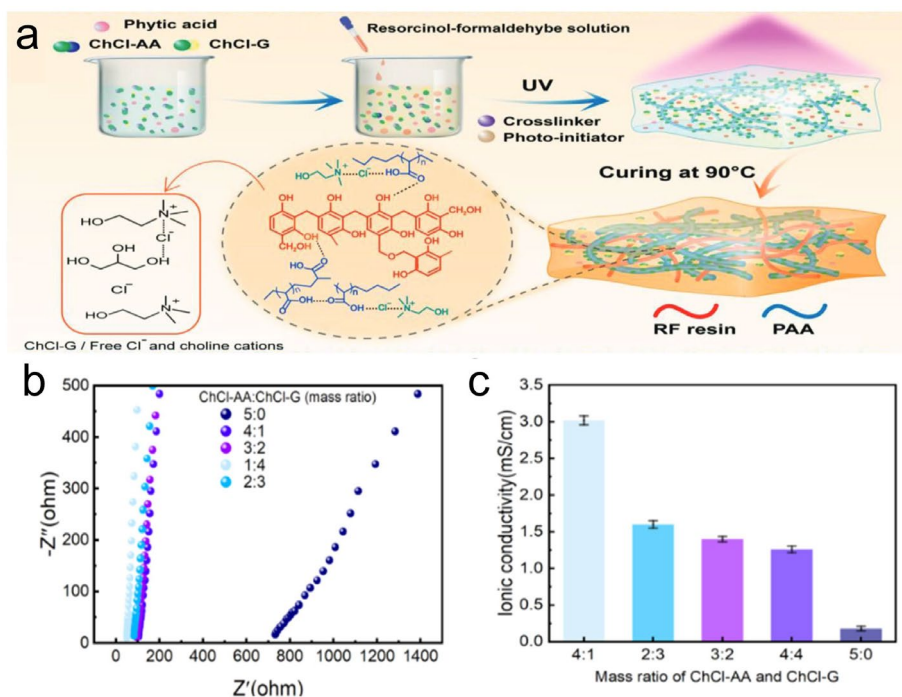


图1-8 a) RF/PAA DN 凝胶的制备示意图; b) 电化学阻抗谱 (EIS); c) 电导率计算值^[41]
Fig.1-8 a) A schematic diagram of the preparation of RF PAA DN gel; b) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS); c) Conductivity calculation value^[41]

1.3.2.3 环境稳定性

由于 IL 和 DES 在很宽的温度范围内具有优异的物理和化学稳定性，因此离子凝胶可以在很宽的温度范围内保持性能稳定。Zhao 等^[63]选择两性离子单体[2-（甲基丙烯酰氧基）乙基]二甲基-（3-磺丙基）（SBMA）和丙烯酰胺（AM）制备离子凝胶纤维（IGF）。系统地比较了水凝胶纤维和离子凝胶纤维在高温、低温环境和真空环境中的稳定性，发现离子凝胶纤维在-80℃时仍可拉伸，80℃时重量和电导率几乎不受影响，在 1.325 kPa 真空环境下 24 h 重量保持约 90%，而作为对照的水凝胶纤维，在相同条件下水分损失严重，变脆并失去导电性。这是由于离子凝胶系统中引入的离子-偶极、偶极-偶极相互

作用和链间氢键,在提高凝胶纤维强度的同时,赋予 IGF 在各种极端环境中的超高稳定性。Wang 等^[53]采用简单的光聚合方法,制备了一种 PDES 凝胶纤维,由于该 PDES 纤维在宏观上不含溶剂,因此它们在诸如低湿度和高/低温的恶劣环境中,表现出显著的环境稳定性。在干燥环境(15%湿度)中,水凝胶纤维 5 h 内的重量损失超过 90%,而 PDES 凝胶纤维的重量损失小于 2%,并且在 30 h 后趋于稳定,验证了它们的抗干燥性。Du 等^[82]通过预拉伸和溶剂蒸发诱导结晶工艺制备了具有优异机械性能和环境适应性的疏水深共晶凝胶纤维(HEF),在不同的 pH、湿度、洗涤剂 and 温度条件下的水生环境中保持显著的稳定性。

尽管目前对离子凝胶的研究取得了一定的进展,但对其功能性的探索仍处于初步阶段。今后的研究还需要进一步深入,如深入研究结构与性质之间的关系,以开发更多具有不同特性(如刺激响应性、生物可降解性等)的离子凝胶。

1.3.3 离子凝胶纤维的应用

1.3.3.1 柔性离子触觉传感器

离子触觉传感器(ITS)的传感机制依赖于离子。对于离子凝胶纤维,在平衡状态下,阴离子和阳离子均匀分散在离子凝胶纤维中,当受到外部刺激时,离子迁移并重新分布,产生电信号^[83]。由于离子凝胶的特性,离子触觉传感器具有低杨氏模量、高拉伸性、良好的稳定性和高透明度等优点。重要的是,离子触觉传感器的感知机制与真实人类皮肤的感知机制非常相似。在人体皮肤中, Na^+ 进出细胞产生传输到神经系统的电信号,从而能够感知外部刺激。因此,离子触觉传感器表现出显著的生物相容性,并在可穿戴和仿生传感器平台等新兴技术中具有巨大的潜力^[84]。近年来,离子触觉传感器的开发取得了显著进展,所得的离子皮肤可应用于人体健康监测、人机交互等领域^[85,86]。基于不同的传感机制,离子触觉传感器可分为三类:电阻式、电容式和压电式^[87]。

(1) 电阻式 ITS

电阻式 ITS 通过电阻变化感知外部机械应变。当离子凝胶受到外部机械应变时,离子通道的长度和横截面积改变,导致传感器的电阻率发生变化^[88]。可拉伸导电离子凝胶纤维在电阻式离子触觉传感器中至关重要,它为离子传输提供了可拉伸且导电的框架。Tan 等^[48]开发了一种共价交联离子凝胶纤维,该纤维的电阻随拉伸应变的相对变化高达 200%,在应变<100%时的 GF 为 1.50,在应变范围为 100%~200 %时的 GF 为 3.54,证明了在各种应变振幅下的高传感灵敏度。此外,离子凝胶很容易通过各种新型材料特性进行改性,这使得电阻式离子触觉传感器能够融入额外功能,如耐水性。Yu 等^[89]报道了一种疏水含氟聚合物,赋予离子凝胶优异的稳定性、粘附性和水下自愈合能力。

(2) 超级电容式 ITS

超级电容式 ITS 通常为三明治结构,由一对电极组成,离子凝胶材料用作中间层。超电容界面传感基于称为双电层(EDL)的界面效应^[90]。当离子凝胶与电子导体(电极)

接触时,在界面处形成厚度仅为几纳米的超薄 EDL。这些超薄双电层有助于实现高电容值,特别是在特定偏置下,即使受到轻微的外部机械力,电容值也会发生显著变化^[91]。Chen 等^[92]通过将液态金属注入空心多孔离子凝胶纤维制成柔性电极,再将该离子凝胶纤维交叉组装成离子电子传感器,压力检测分辨率高达 1.16 Pa,在 2000 次加载/卸载循环中表现出良好的耐久性和稳定性,展现出在智能机器人、可穿戴设备和人机界面等领域巨大的应用潜力。

(3) 压电式 ITS

压电式 ITS 作为一种自供电传感器,具备将机械刺激转化为电信号的能力。它尺寸紧凑、重量轻,信号干扰极小且灵敏度高,这种固有的自供电特性,使其在生物医学植入传感器以及便携式可穿戴传感器等应用场景中极具优势^[93]。

1.3.3.2 储能装置

电化学储能装置主要有超级电容器和电池两种。超级电容器,又名电化学电容器,是一种功率型储能器件。通常包含双电极、电解质、集流体、隔离物四个部件。电解质包括液体、固态电解质和凝胶聚合物电解质^[94]。纤维超级电容器(FSCs)是一类极具前景的储能装置,有望在小型化的便携式和可穿戴电子产品中补充甚至替代微型电池。但制备纤维状超级电容器面临诸多技术挑战。例如要确保活性材料能稳固附着在集电器上。若应用于可穿戴设备,还得保证其能经受摩擦、拉伸挤压、弯曲等。此外,纤维状电极因活性表面积有限,致使电化学性能欠佳^[95]。幸运的是,这些技术和性能难点正在被逐步攻克,各种高性能的凝胶和固态电解质也被开发,被均匀涂覆在纤维电极表面,并设计扭曲、同轴等结构,有效解决了活性表面积较小的问题^[95,96]。如 Pan 等^[60]成功组装出高性能全固态不对称纤维超级电容器(AFSC)。其柔韧性优异,不同弯曲角度下性能稳定,弯曲 1000 次后比电容保留 92.7%,为小型化便携式和可穿戴电子设备的能源存储提供了新方向。

1.4 课题内容及意义

1.4.1 研究内容

本研究围绕蛋白复合离子凝胶纤维的制备方法 & 性能分析展开,旨在探索新型离子凝胶纤维材料在柔性可穿戴设备领域的应用潜力。以离子液体/深共晶溶剂为基底,通过引入牛奶蛋白/羽毛角蛋白作为增强体,实现对离子凝胶纤维结构与性能的调控,开发出具有优异性能的离子凝胶纤维;引入 PVA 作为离子凝胶纤维的鞘层,以期连续化制备高性能离子凝胶纤维。

(1) 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究

以离子液体(IL)为底物,通过绿色高效的一锅法策略,制备了一种聚丙烯酸-聚 N-异丙基丙烯酰胺的羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维(FKIGf),并研究了纤维的微观结构、化学成分和耐温性能。

（2）牛奶蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究

针对上述离子液体基离子凝胶纤维成本高、毒性高等问题，以可聚合深共晶溶剂（PDES）作为底物，选择甲基丙烯酸（MAA）和氯化胆碱（ChCl）作为 PDES 的氢键供体和氢键受体，引入天然牛奶蛋白（MP），通过一锅法策略制备了牛奶蛋白复合离子凝胶纤维，并研究了离子凝胶纤维的多项性能。

（3）PVA@PDES 离子凝胶纤维制备及性能研究

针对上述牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维无法进行连续化生产、亲肤性较差等问题，通过一步同轴湿纺策略制备了具有芯鞘结构的螺旋状蛋白复合离子凝胶（PVA@PDES）纤维。首先以天然牛奶蛋白为原料，采用丙烯酸和氯化胆碱的可聚合深共晶溶剂体系（AA-ChClPDES），引入金属盐为增强体，并以此为内层纺丝液；以聚乙烯醇（PVA）为外层纺丝液，无水乙醇为凝固浴，实现离子凝胶纤维的高效、可控和连续化制备，并研究其多项性能。

1.4.2 研究意义及创新点

离子凝胶纤维具有高柔韧性、导电性，结构可控性和可编织性，有望成为制造可拉伸、坚韧的柔性传感器的潜在候选材料，在人工智能和电子技术等领域具有重要应用前景。然而，现阶段离子凝胶纤维仍存在生产工艺复杂、成本高、毒性大、强度和韧性难以协调，极端环境耐受性不足等问题，难以满足多样化的使用要求。本课题旨在开发一种坚韧、绿色环保的离子凝胶纤维。

（1）产品创新：采用天然多肽（羽毛角蛋白、牛奶蛋白）为生物质原料，以 IL 和 PDES 为溶剂，通过紫外光引发原位聚合，制备羽毛角蛋白复合 IL 基离子凝胶纤维、牛奶蛋白复合 PDES 基离子凝胶纤维。

（2）方法创新：通过紫外光引发原位聚合结合同轴湿法纺丝技术，制备 PVA@PDES 芯鞘结构离子凝胶纤维，实现芯鞘结构离子凝胶纤维的高效连续化制备，提高了离子凝胶纤维的制备效率，为工业化应用提供了理论依据。

第2章 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究

2.1 引言

随着人工智能和电子技术的快速发展,弹性离子凝胶纤维取得了巨大的成就。然而,传统的弹性离子凝胶材料通常存在机械强度差的问题,难以满足实际应用。因此,如何提高其力学性能,延长使用寿命,满足其长期稳定使用的需求,是目前凝胶材料面临的问题和挑战。为了解决这一问题,研究人员提出多重相互作用复合、双网络体系构建、微相分离等方法。其中,微相分离法可以通过在离子液体中随机共聚两种具有不同溶解度的常见单体来获得超韧性和可拉伸的离子凝胶^[71]。

离子液体(IL)是在室温附近呈液态的有机盐,具有低凝固点、低蒸气压及高稳定性等独特的性质。离子凝胶通常由连续的固相在离子液体中通过物理或化学交联而形成的具有三维网络结构的聚合物^[25]。Zhang 等^[98]通过聚乙烯醇\乙二醇(PVA/EG)双聚合网络和离子液体构建新型有机离子凝胶;Li 等^[99]开发了一种基于离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑双丙烯酰胺([AMI]mNTF₂)改性的聚氯乙烯(PVC)离子凝胶,具有高电导率和分辨率。

角蛋白是动物毛发、皮肤、角、蹄和羽毛中最丰富的结构纤维蛋白,作为产量丰富、易于获取的天然蛋白质资源具有较高的附加值,但常被当作垃圾丢弃,不仅是对蛋白质资源的浪费,还会滋生细菌、污染环境,危害人类健康^[100]。因此,拓展羽毛角蛋白的应用领域,提高羽毛角蛋白的附加值显得尤为重要。Zhang 等^[101]在硅藻地质聚合物、尿素和丙烯酸中加入羽毛角蛋白,制备新型高吸水缓释水凝胶;Fan 等^[102]使用羽毛角蛋白、聚乙烯醇和 CaCl₂通过冻融策略制备离子导电水凝胶,用于可穿戴应变传感器。

本章通过简单的直接共混后紫外固化方式,针对使用水、有机溶剂等作为分散介质的传统凝胶在力学性能、稳定性和耐温性上的缺陷,开发坚韧、环保和宽温度稳定性的离子凝胶纤维。采用相分离策略及多重氢键相互作用,以来源广泛、绿色、低价的羽毛角蛋白(FK)与离子液体、丙烯酸、N-异丙基丙烯酰胺共混,制备具有优秀抗拉强度和韧性的生物基离子凝胶纤维,并研究了纤维的微观结构、化学成分和耐温性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料

本章实验所用原料与化学试剂见表 2-1。

表2-1 原料与化学试剂
Table 2-1 Materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES)	99%	上海麦克林生化科技有限公司
甲基丙烯酸 (MAA)	99%	上海阿拉丁股份有限公司
丙烯酸 (AA)	99%	上海阿拉丁股份有限公司
N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)	98%	上海阿拉丁股份有限公司
N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA)	97%	上海阿拉丁股份有限公司
2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (I 2959)	≥98%	上海阿拉丁股份有限公司
羽毛角蛋白 (FK)	~ 1000, 98%	陕西富尔邦生物科技有限公司

2.2.2 实验仪器与设备

本章实验所用仪器与设备见表 2-2。

表2-2 仪器与设备
Table 2-2 Instruments and equipment

名称	型号/规格	生产厂家
磁力搅拌器	DF-01S	上海圣科仪器设备有限公司
精密电子天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
UV 光源	30W	深圳市成建达光电商行
恒温鼓风干燥箱	DHG-0953A	上海索普仪器有限公司
电子万能材料试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器有限公司
微机差热天平	DTG-60H 型	日本岛津
X-射线多晶衍射仪	Smartlab SE	日本 Rigaku
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立

2.2.3 实验方法

2.2.3.1 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的合成

通过机械搅拌一步制备了离子凝胶纤维的 MAA-co-NIPAM 前体溶液。首先将 0.38 g 的 MAA 在 4.104 g 的 EMIES (IL) 中分散 4 h, 然后与 1.757 g 的 NIPAM 混合, 并在室温下连续搅拌以获得透明溶液。加入 0.005 g 的共价交联剂 MBAA 和 0.0034 g 的光引发剂 I 2959 (均为 MAA 摩尔质量的 0.1 mol%), 并在黑暗中搅拌 3 h 以形成均匀的前体溶液。消泡 8 h 后, 将前体溶液推入内径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯管中, 并在 UV (365 nm, 30 W) 照射下 5 分钟至聚合。最后, 将共聚的 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维从管中整体取出。

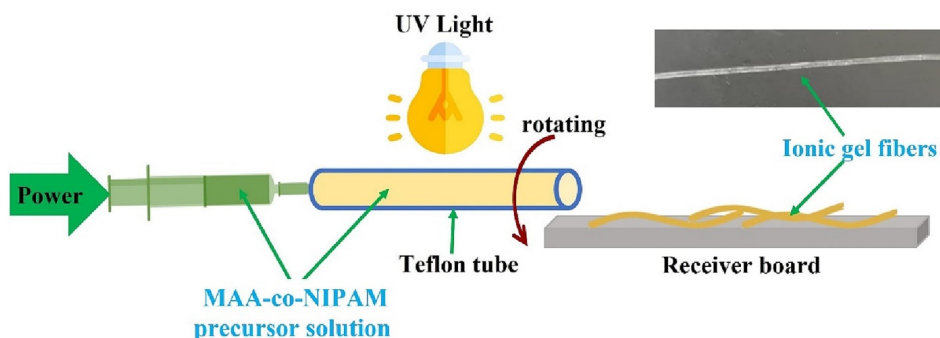


图2-1 离子凝胶纤维的制备过程

Fig. 2-1 The specific preparation process of ionic gel fibers

2.2.3.2 羽毛角蛋白复合 P(AA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的合成

称取 0.38 g 的 AA 与 1.757 g 的 NIPAM 加入到 2 g 离子液体 EMIES 中，室温搅拌 4 h 直至溶液澄清。称取一定量羽毛角蛋白，缓慢加入上述溶液中，并加入 0.005 g 交联剂 MBAA 和 0.007 g 光引发剂 I 2959（均为 AA 摩尔质量的 0.1 mol%），黑暗中继续室温搅拌溶解羽毛角蛋白，直至溶液澄清透明，静置消泡，等待下一步使用。改变羽毛角蛋白用量，得到一系列不同羽毛角蛋白浓度的前驱液，浓度分别为 0 wt%，5 wt%，10 wt%，15 wt%，18 wt%。

将上述前驱液注入内径 0.5 mm，外径 0.9 mm，长 1 m 的聚四氟乙烯模具中，放入 UV 箱（365 nm，30 W）中照射 10 min，使其充分聚合固化，得到羽毛角蛋白复合 P(AA-co-NIPAM)离子凝胶纤维，分别命名为 FKIGf-0，FKIGf-5，FKIGf-10，FKIGf-15，FKIGf-18。

2.2.4 测试表征

2.2.4.1 傅里叶变换红外测试

采用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR，IRPrestige-21，日本岛津）对离子凝胶样品进行结构分析，模式为透射模式，波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率 4 cm^{-1} ，扫描次数 32 次，环境温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.4.2 扫描电子显微镜测试

取一段离子凝胶纤维置于去离子水中浸泡 48h，每隔 12h 换一次水，目的是去除未反应的试剂。将浸泡后的离子凝胶纤维放入冰箱中快速冷冻，防止后续冷冻干燥时纤维塌陷。然后置于冷冻干燥机内 48h，用液氮冷冻淬断后对其进行喷金处理，再用导电胶带粘贴在载物台上，采用扫描电子显微镜（SEM，S-4800，日本日立）在加速电压 5kV 下观察离子凝胶纤维的外貌。

2.2.4.3 XRD 测试

采用 X 射线衍射分析仪（XRD，Smartlab SE，日本 Rigaku）对凝胶纤维进行结晶度表征，扫描范围 $5\sim 90^{\circ}$ ，扫描速度 $10^{\circ}/\text{min}$ 。

2.2.4.4 热稳定性测试

使用热失重分析仪（TG，DTG-60 H，日本岛津）测试材料重量随时间的衰减性质。取 5~10 mg 烘干的样品，在氮气氛围下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.4.5 力学性能

采用电子万能材料试验机 (PT-1198GTD-C, 中国) 测试离子凝胶纤维的力学性能。样品为长 50 mm, 直径为 0.5 mm, 拉伸速率为 100 mm/min。每个样品测试 3 组, 然后求平均值。拉伸应变 (ε) 计算公式为:

$$\varepsilon = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) * 100\% \quad (2-1)$$

式中, L 为样品的实际伸长量 (mm), L_0 为样品的原始长度 (mm)。

拉伸应力 (σ) 计算为:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2-2)$$

式中, F 为拉伸时对样品的牵引力 (N), S 为样品的横截面积 (m^2)。

在拉伸前期 0-10% 的应变下计算其杨氏模量 (Young's modulus, Y), 计算公式为:

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2-3)$$

通过对应力应变曲线进行积分计算材料的韧性, 计算公式为:

$$T = \int \sigma d\varepsilon \quad (2-4)$$

2.3 结果与讨论

2.3.1 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的制备与性能研究

2.3.1.1 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的结构表征

离子凝胶纤维可通过离子液体与 MAA、NIPAM 和 I2959 在紫外光下进行共聚反应轻松合成, 并用 MBAA 进行共价交联^[71]。纤维中的聚合物链通过紧密缠结和氢键作用实现共价交联。离子凝胶纤维高度透明 (图 2-1), 这归因于 PMAA 中不存在光散射域。包含富聚合物域和富溶剂域的单一网络可使两种单体在离子液体中共聚^[103,104], 在本研究中, 富聚合物相和富溶剂相以形成双连续相网络的方式连接。

通过 SEM 表征了离子凝胶纤维的微观形貌 (图 2-2 a-d)。从图 2-2 a 可以看出, 离子凝胶纤维表面光滑均匀, 直径为 450 μm , 小于管的内径, 这表明 UV 照射可使聚合物压实。这种现象是由于共聚过程中分子间作用力发生了变化。在 UV 共聚过程中, 单体从表现出长距离范德华力 (0.3-0.5 nm) 转变为短程共价键 (0.154 nm), 原子的排列变得更加紧密, 从而导致了压实效应^[105]。UV 共聚后, 富溶剂相 (PMAA; 均匀分散网络) 缺乏能量耗散机制, 因此保留了柔软性和拉伸性^[106,107]。另一方面, 富聚合物相 (PNIPAM; 在 SEM 图像中明显可见) 形成双连续网络 (图 2-2 b)。通过 MAA 和 NIPAM 的共聚获得了具有一定断裂强度和可拉伸的离子凝胶纤维, 它们在 IL 中表现出不同的溶解度, 从而原位生成弹性和刚性相分离域, 如图 2-2 c、d 所示。利用傅里叶变换红外光谱对纯 PMAA、纯 PNIPAM 以及紫外光共聚后的离子凝胶纤维进行了比较和分析。从图 2-3 可以看出, 与纯 PMAA 和纯 PNIPAM 相比, 离子凝胶纤维中在 3305 cm^{-1} 和 3387 cm^{-1} 处有两个明显的宽峰, 这归因于 PMAA 和 PNIPAM 交联形成的氢键的伸缩振动。由于存

在双键 ($\text{C}=\text{O}$), 在 $2300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个新的峰。

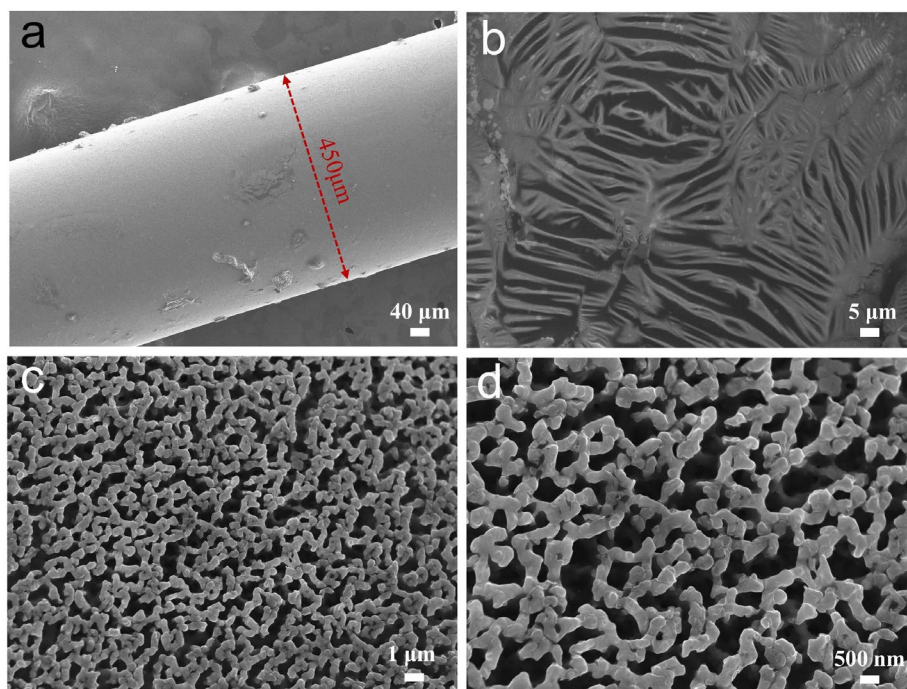


图2-2 a-d) P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维不同放大倍数下的 SEM 图像

Fig. 2-2 a-d) SEM images of P(MAA-co-NIPAM) gel fibers at different magnifications, d) FTIR spectra of pure PMAA, pure PNIPAM and ionogel fibers

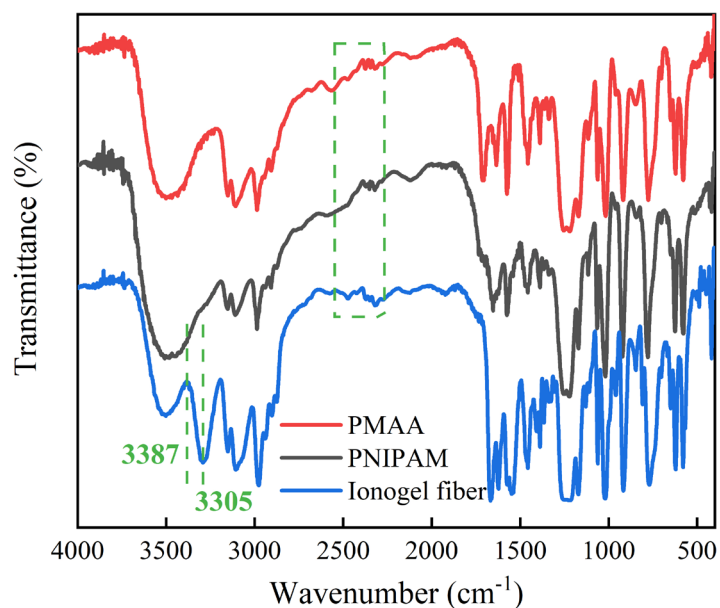


图2-3 纯 PMAA、纯 PNIPAM 和离子凝胶纤维的 FTIR 图谱

Fig. 2-3 FTIR spectra of pure PMAA, pure PNIPAM and ionogel fibers

2.3.1.2 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的力学性能

为评估所得离子凝胶纤维的力学性能, 进行拉伸测试。图 2-4 a 显示了离子凝胶纤维相应的拉伸应力-应变曲线。其断裂强度 (1.7 MPa) 大于棉、麻、毛、丝等天然纤维 (图 2-4 b) 以及已报道的离子凝胶^[103]。本研究获得的纤维与氨纶纤维相似^[108], 具有较大的断裂伸长率 (约 470%), 这是因为富聚合物的刚性相通过聚合物链中的氢键作用增强了离子凝胶纤维的强度, 而富溶剂的弹性相则保持了机械完整性, 从而导致较大的应

变。

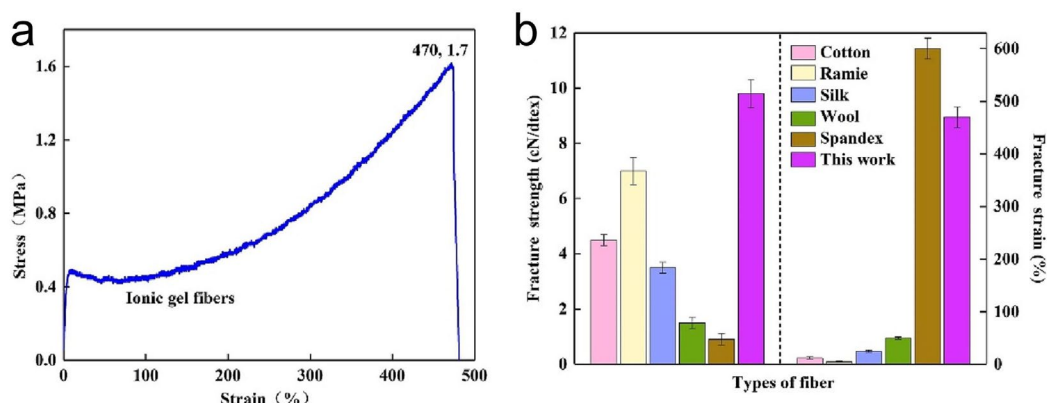


图2-4 a) P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维的拉伸应力-应变曲线; b) P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维与天然纤维和化学纤维的断裂强度和应变比较;

Fig. 2-4 a) Tensile stress-strain curve of P (MAA-co-NIPAM) gel fiber; b) comparison of breaking strength and strain of P (MAA-co-NIPAM) gel fiber with those of natural and chemical fibers

该纤维能够轻松提起重物 (图 2-5 a), 表明其具有良好的强度和韧性。为进一步评估离子凝胶纤维的抗疲劳性能和能量耗散能力, 进行了连续循环加载-卸载实验, 任意两次连续加载间均无停歇, 如图 2-5 b 所示。该纤维经过 10 次加载-卸载循环而未断裂, 表明其具有较高的抗疲劳性。从曲线可以看出, 第一次循环与其他九次循环不同, 这是由于离子凝胶纤维中的富聚合物相, 在第一次拉伸过程中分子间氢键断裂导致更多能量耗散。短暂恢复后这种状态得以保留, 并且富溶剂相的弹性维持了机械性能, 使后续循环能够在能量耗散的情况下进行, 故与第一次拉伸不同。从图 2-5 b 及内插图可以看出, 当伸长率达到约 8% 时出现了应力松弛现象, 这是由于 IL 的粘度和富溶剂相的弹性所致。因此, 本研究中共聚的离子凝胶纤维表现出优良的强度和可拉伸性。

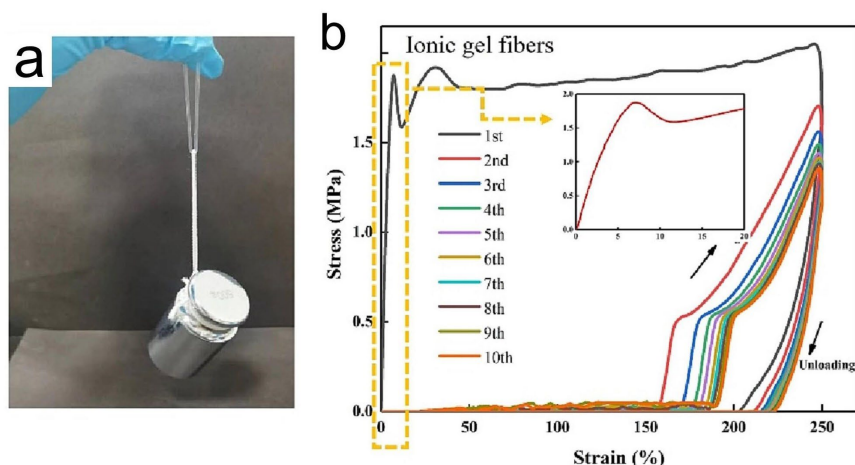


图2-5 a) P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维提升 500 g 重物的照片; b) 连续循环加载-卸载曲线
Fig. 2-5 a) Photo of P (MAA-co-NIPAM) gel fiber lifting 500 g weight; b) Continuous cyclic loading-unloading curve

2.3.1.3 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的耐极端温度性

本研究采用热敏材料 N-异丙基丙烯酰胺, 基于其温度依赖的相行为, 制备出在极低温度下具备抗冻能力且耐高温的离子凝胶纤维。从图 2-6 a 可以看出, 当温度升高到 50 °C

并保持 1 h 后, 纤维的断裂强度和应变几乎没有变化。然而, 当温度降低至 -50°C 并保持 1 h 时, 断裂强度上升至 2.9 MPa, 但断裂伸长率降低至约 280%。为进一步确认温度对离子凝胶纤维机械稳定性的影响, 分析了在同温度下处理不同时间的纤维的拉伸断裂强度和应变, 结果如图 2-6 b-d 所示。加热处理 3 h 后, 纤维的断裂强度和断裂伸长率分别为: 50°C 时, 1.5 MPa, $\sim 470\%$; 80°C 时, 0.98 MPa, $\sim 400\%$; 100°C 时, 1.15 MPa, $\sim 365\%$ (图 2-6 b)。因为, 随着温度升高, IL 的粘度降低, 富溶剂相变脆, 导致断裂伸长率降低。另一方面, 由于 PNIPAM 这类热敏材料的响应特性 (随着温度升高, PNIPAM 分子链内部氢键被破坏, 其分子链逐渐从亲水性转变为疏水性), 离子凝胶纤维的强度随着温度升高先下降后上升, 这与后续段落中讨论的自愈合现象一致。随着加热时间增加, 富聚合物相的能量消耗增加, 越来越多的氢键断裂, 导致纤维强度降低 (图 2-6 c)。尽管离子凝胶纤维的断裂强度和断裂伸长率随温度升高略有降低 (50°C 时约下降 11.7%), 但仍远高于一些其他纤维^[109,110]。相反, 如图 2-6 d 所示, 当温度降低到 -50°C 时, 断裂强度和应变随时间变化可忽略不计。此外, 图 2-6 d 的内插图显示, 冷冻后的离子凝胶纤维 (-50°C , 9 h) 仍可被塑造成其他形状, 这表明纤维在温度降低时仍保持柔软性和柔韧性, 具有良好的耐极端温度性。因此, UV 共聚的离子凝胶纤维具有抗冻性及耐高温性。

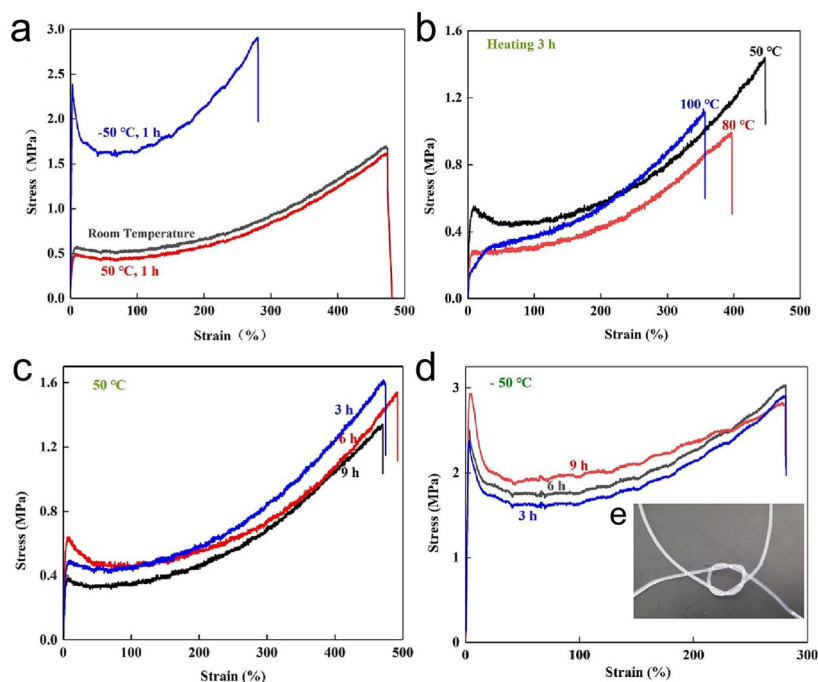


图2-6 P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维在不同条件下的拉伸应力-应变曲线: a) 不同温度下处理 1 h, b) 不同温度下加热 3 h; c) 在 50°C 加热 3、6 和 9 h; d) 在 -50°C 冷冻 3、6 和 9 h; e) -50°C 时纤维弯曲的照片

Fig. 2-6 The tensile stress-strain curves of P (MAA-co-NIPAM) gel fibers under different conditions: a) treated at different temperatures for 1 h; b) heated at different temperatures for 3 h; c) heated at 50°C for 3, 6 and 9 h; d) frozen at -50°C for 3, 6 and 9 h; e) Photographs of fiber bending at -50°C

2.3.1.4 P(MAA-co-NIPAM)离子凝胶纤维的自愈合性能

为分析愈合性能^[111,112], 将纤维从中间切断, 在室温下把切断形成的两部分接触, 然后将接触部分在 80°C 下加热 12 h (图 2-7 a、b)。受损部分粘在一起, 但有明显的界面,

且容易再次断裂。当温度升高到 100 °C 时，两个受损部分在 1 h 内迅速重新连接恢复正常，几乎看不到先前断裂的痕迹，如图 2-7 c、d 所示。这是由于氢键连接的富聚合物域在高温下使网络软化，这样即使纤维的交联被切断（破坏），在加热时也能在切割界面实现愈合。

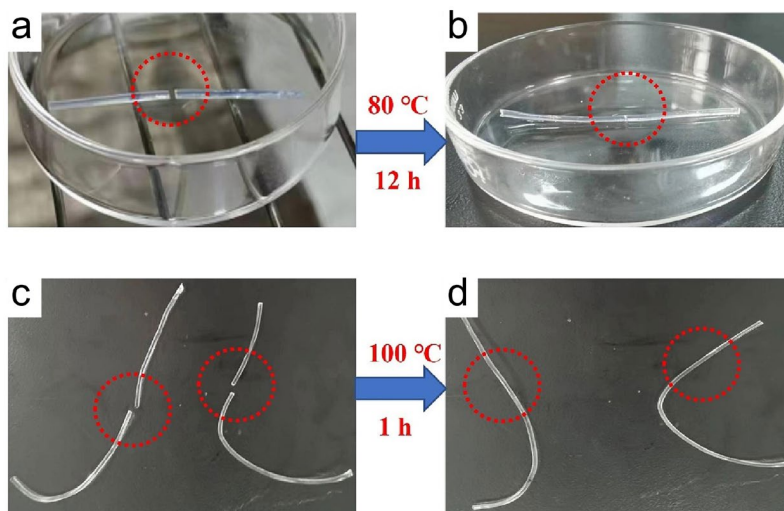


图2-7 a, b) 离子凝胶纤维在 80 °C 自愈合 12 h 后的照片；c, d) 离子凝胶纤维在 100 °C 自愈合 1 h 后的照片

Fig. 2-7 a, b) Photographs of ionogel fibers after self-healing at 80 °C for 12 h; c, d) photographs of ionogel fibers after self-healing at 100 °C for 1 h

如图 2-8 所示，通过对比凝胶纤维在 100 °C 自愈合 12 h 前后的力学性能，可以发现自愈合后凝胶纤维断裂强度从 1.7 MPa 降至 0.98 MPa，下降了约 42%；断裂伸长率从 470% 下降至 300%，下降约 36%。该结果表明离子凝胶纤维在高温下具有自愈合性能。

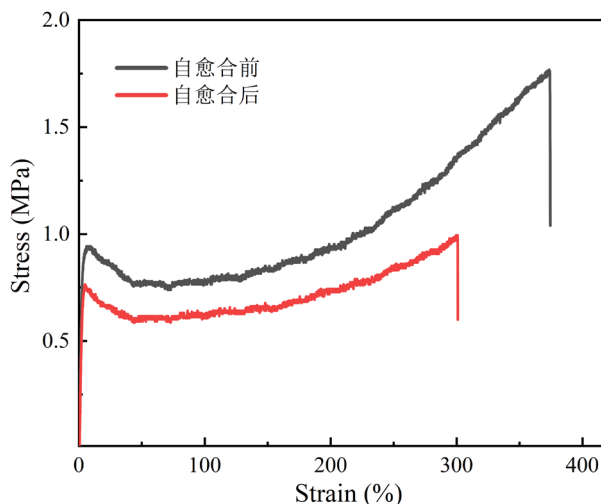


图2-8 P(MAA-co-NIPAM)凝胶纤维 100 °C 自愈合前后应力-应变曲线

Fig.2-8 Stress-strain curves of P (MAA-co-NIPAM) gel fibers before and after self-healing at 100 °C

2.3.2 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的制备与性能研究

2.3.2.1 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的制备及形貌表征

在 2.3.1 研究工作的基础上，通过在离子液体中随机共聚两种具有不同溶解度的单体，可以得到同时含有聚合物和富含溶剂的结构域的网络^[71]。富聚合物相和富溶剂相形成双连续相网络。在本项工作中，引入绿色、低价的羽毛角蛋白，制备生物基离子

凝胶纤维。离子液体由于同时包含带有正电的阳离子和带负电的阴离子，具有强极性、优异的溶解能力，可以与羽毛角蛋白中的氨基、羧基等活性基团形成氢键网络，实现羽毛角蛋白的溶解，形成均匀的混合物，促进多重氢键相互作用产生（图 2-9）。在紫外光引发下，NIPAM 和 AA 在 EMIES 中的共聚产生具有原位相分离的宏观均匀共价网络，其中聚 N-异丙基丙烯酰胺通过聚合物链中的氢键交联形成刚性聚合物相，使离子凝胶纤维具有出色的断裂强度；而聚丙烯酸在离子液体中形成弹性溶剂相，赋予离子凝胶纤维在较大应变下仍保持机械完整性的能力；值得注意的是，羽毛角蛋白溶解后形成的多肽分子，能够在聚丙烯酸分子链之间形成氢键桥联作用，丰富了聚合物网络中的氢键种类，促使离子凝胶纤维在高倍拉伸条件下仍然能够保持良好的力学性能。

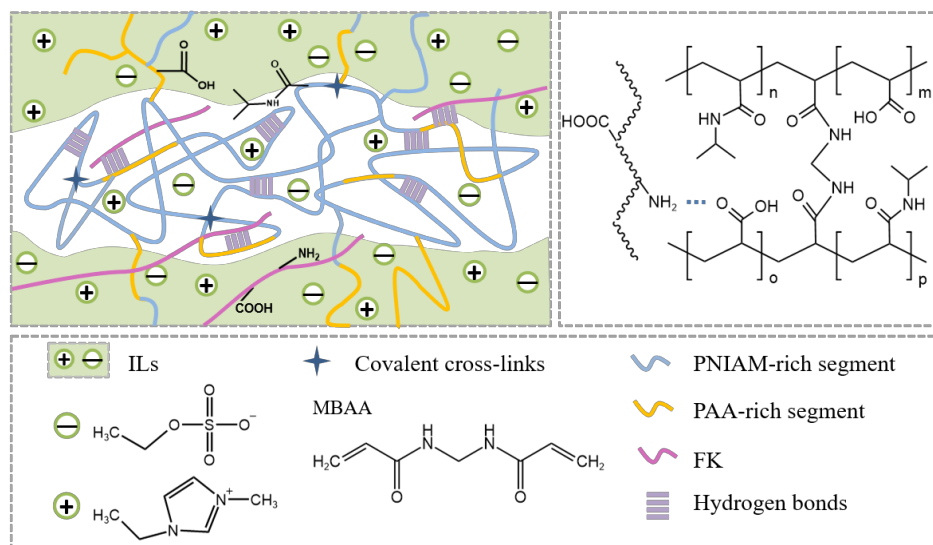


图2-9 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的合成示意图

Fig. 2-9 Schematic diagram of feather keratin composite ionogel fiber synthesis

图 2-10 为不同放大倍数下的 FKIG 10 的电镜图片，从图 2-10 a 中可以看到，离子凝胶纤维直径为 $440.5\ \mu\text{m}$ ，小于管的内径，表明 UV 照射可以使聚合物致密化。随机紫外共聚后，羽毛角蛋白、N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸在离子液体中的共聚产生具有原位相分离的宏观均匀共价网络，其中具有氢键的富聚合物相耗散能量并增韧离子凝胶，以及富溶剂相能够使纤维产生大应变并保持机械完整性。如图 2-10 b 所示，可以看到明显的相分离结构。由于 AA 和 NIPAM 在离子液体中具有不同的溶解度，通过随机紫外共聚，产生原位弹性和刚性相分离域。

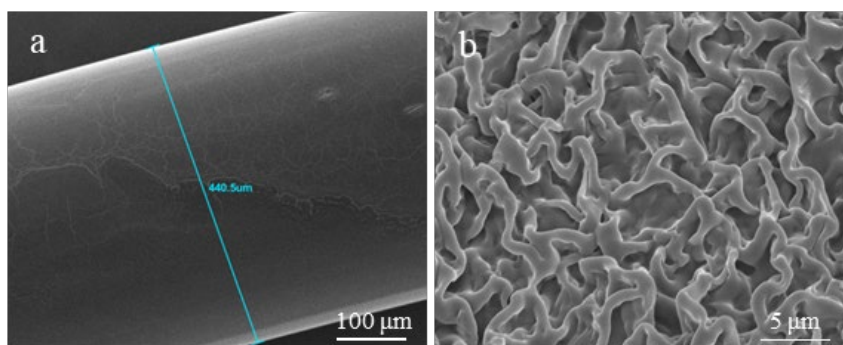


图2-10 不同放大倍率下 FKIG 10 的 SEM 图

Fig. 2-10 SEM images of FKIG 10 under various magnifications

2.3.2.2 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的化学组成

利用傅里叶变换红外光谱,对原料 FK 粉末、FKIG 前驱体溶液、不同浓度羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的化学结构进行表征。其结果如图所示,从图 2-11 a 中可以看出,FKIG 在 1660 cm^{-1} 、 1545 cm^{-1} 和 1242 cm^{-1} 处出现羽毛角蛋白肽键中酰胺 I 带、酰胺 II 带和酰胺 III 带的特征吸收峰,与 FK 谱图中 1653 cm^{-1} 、 1547 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} 处的特征吸收峰几乎一致。 3282 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于酰胺键中 N-H 键和 O-H 键的伸缩振动, 1645 cm^{-1} 附近的吸收峰是由酰胺 I 带中 C=O 伸缩振动,在 1545 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归因于酰胺 II 带中 N-H 弯曲振动和 C-H 伸缩振动, 1238 cm^{-1} 处特征吸收峰是由 C-N 伸缩振动引起^[113],这与 XRD 图结果一致。如图 2-11 b 所示,比较不同羽毛角蛋白含量的离子凝胶纤维的 FTIR 光谱,离子凝胶纤维在 3485 cm^{-1} 处有宽的吸收峰,对应聚丙烯酸的 O-H 拉伸振动,随着羽毛角蛋白含量的增加, O-H 特征峰逐渐从 3485 cm^{-1} 移动到 3448 cm^{-1} ,这意味着羽毛角蛋白增强了 FKIG 中的氢键相互作用^[114]。

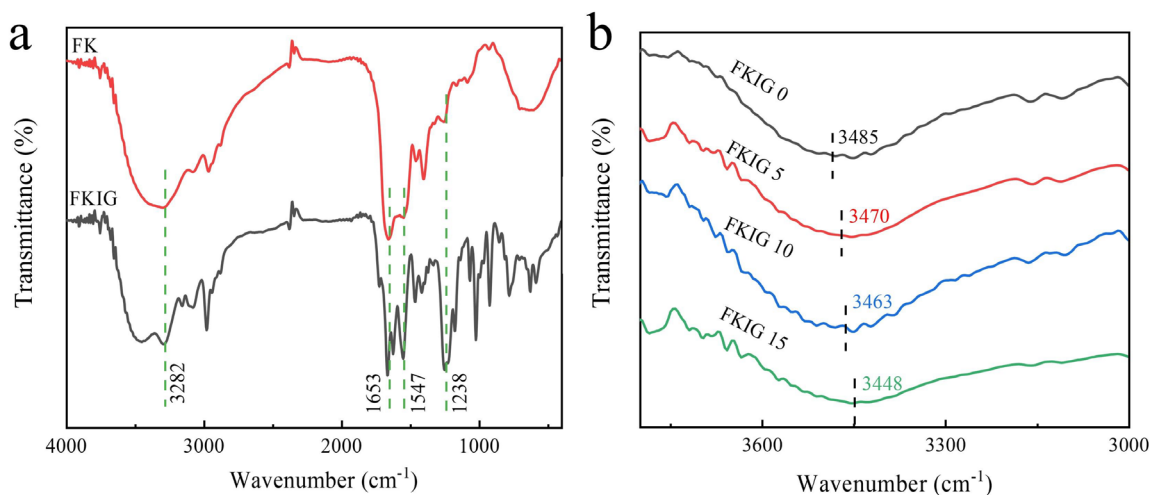


图2-11 a) FK 与 FKIG 前驱体溶液的 FTIR 光谱; b) 不同浓度羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的 FTIR 光谱

Fig. 2-11 a) FTIR spectra of FK and feather keratin composite ionogel solution; b) FTIR spectra of feather keratin composite ionogel fibers with different concentrations

图 2-12 为 FKIG 0, FKIG 10 和 FK 的 X 射线衍射图,纯 FK 在 $2\theta=8.9^\circ$ 和 20° 处显示宽的衍射峰,对应的是 β 折叠结构^[115]。加入羽毛角蛋白后的离子凝胶纤维 FKIG 10 在 $2\theta=8.9^\circ$ 和 20° 处也有特征衍射峰,不同之处在于两处的峰更加尖锐,且 20° 处衍射峰偏移,表明与离子液体的氢键作用加强了 FK 的晶型;而 20° 附近的衍射峰向右偏移,可能是因为材料在制备过程中产生内部应力,使晶面间距发生变化,这与电镜图 2-10 a 对应。根据布拉格定律,晶面间距的改变会引起衍射峰位置 θ 的偏移^[116]。

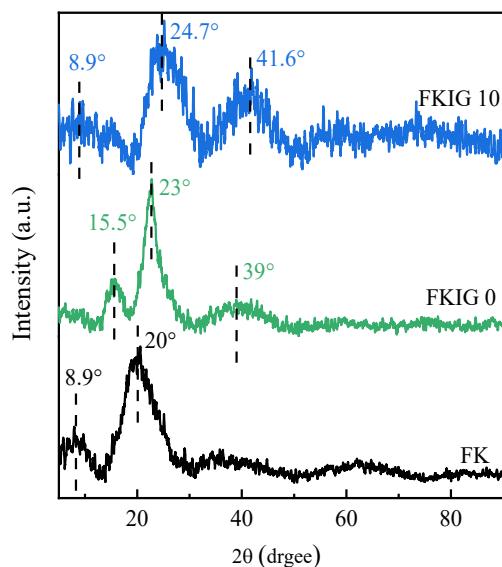


图2-12 FK、FKIG 0、FKIG 10 的 XRD 谱图
Fig. 2-12 XRD patterns of FKIG 10, FKIG 0 and FK

2.3.2.3 羽毛角蛋白含量对离子凝胶纤维力学性能

离子凝胶纤维力学强度和拉伸性能由单轴拉伸试验机测得。如图 2-13 a 应力应变曲线显示，随着羽毛角蛋白含量的增加，在 5 wt%~15 wt% 范围内，纤维断裂强度先增后减，断裂伸率先增加后减小，均在羽毛角蛋白含量为 10 wt% 时达到最大值，此时纤维断裂强度为 11.1 MPa，断裂伸长率为 806%；而当羽毛角蛋白含量达到 18 wt% 时，纤维断裂强度降低至 6 MPa；断裂伸长率降至 180%。由于双连续相网络离子凝胶由两个具有相反物理性能的网络组成，第一个网络是强交联，通常是刚性的，第二个网络是弱交联，是柔性的，这两种网络可以协同提高凝胶的力学性能；但当羽毛角蛋白过量时，过量的羽毛角蛋白可能对离子凝胶网络的造成破坏，导致结构缺陷，离子凝胶的力学性能下降。综合比较拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量和韧性，选择 FKIG 10 作为后续研究的主要样品。

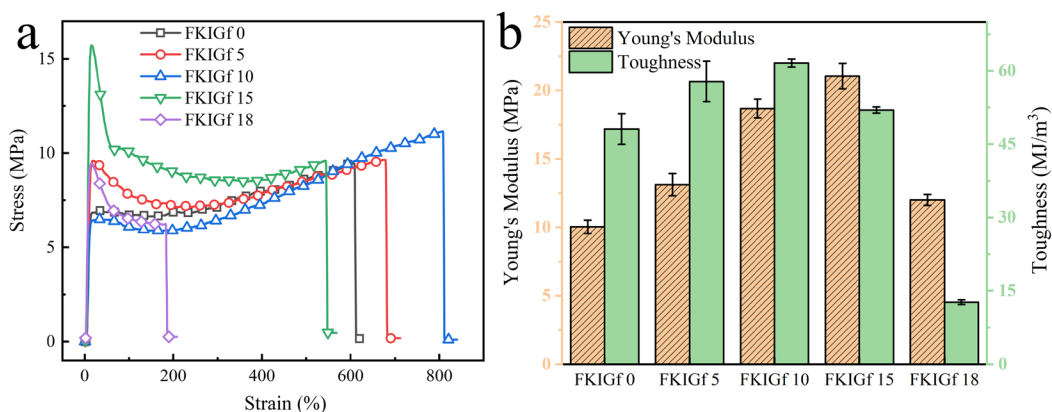


图2-13 a) 不同羽毛角蛋白含量纤维的拉伸应力-应变曲线；b) 韧性和杨氏模量
Fig. 2-13 a) Tensile stress-strain curves of feather keratin composite ionogel fibers with different feather keratin content; b) corresponding Young's modulus and toughness and toughness

图 2-14 为 FKIGf 10 的循环拉伸应变曲线。可以看出，在首次循环拉伸过程中 FKIG 纤维的滞后环面积较大，后 9 次循环应变的滞后环面积较小。这是由于在一次拉伸时破

坏的是富聚合物相分子间氢键，致使更多的能量耗散，而富溶剂相保持完整，分配载荷，使后续循环能够在耗散的能量下进行。

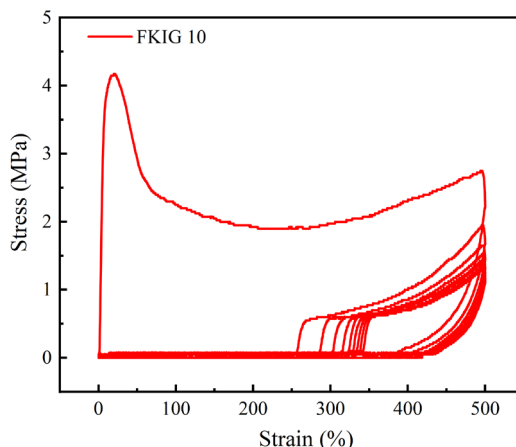


图2-14 FKIGf 10 的循环拉伸应力-应变曲线

Fig. 2-14 Cyclic tensile stress-strain curve of FKIGf 10

2.3.2.4 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的耐极端温度性

为了分析 FKIG 纤维的耐温性能，对不加羽毛角蛋白和加入 10 wt% 羽毛角蛋白的离子凝胶纤维进行热重分析。根据图 2-15 a 可以看出，在室温到 60 °C 区间内，FKIG 纤维的 TG 曲线基本为一条平直的直线，当温度从室温升至 100 °C 时，FKIGf10 失重约 10.21%，即质量保留率仍然可达 90% 左右，这主要归因于结晶水和自由水的损失；由 DTG 曲线可以看出，FKIGf0 与 FKIGf10 的最大失重速率都在 347 °C 左右，但 FKIGf0 失重速率更快，这可能是由于羽毛角蛋白溶解后形成的多肽分子，与聚丙烯酸分子链之间形成氢键桥联作用，导致蛋白复合离子凝胶纤维的高热稳定性，赋予羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维极端环境耐受行为。

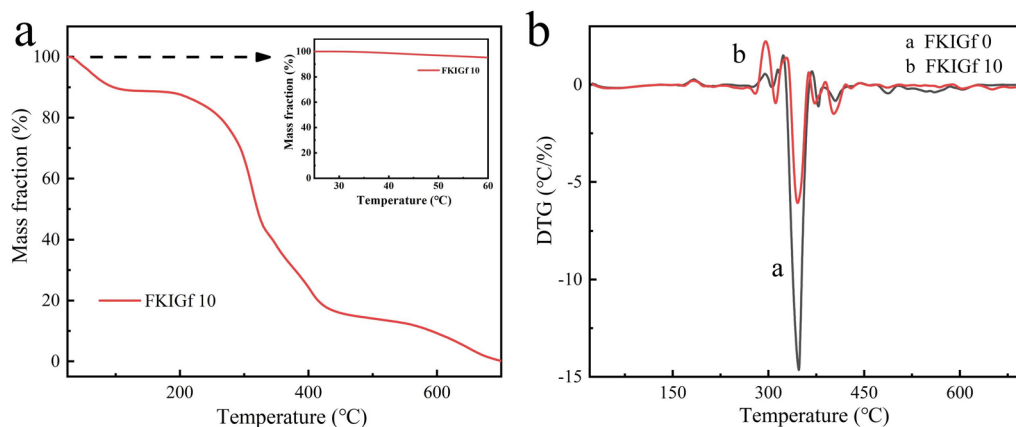


图2-15 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的 a) 热重曲线；b) DTG 曲线

Fig. 2-15 a) Thermogravimetric curve; b) DTG curve of feather keratin composite ionogel fiber

为进一步测试蛋白复合离子凝胶纤维的耐热性与抗冻性，将纤维在 -60 °C 和 60 °C 下处理 24 h 后测试其拉伸性能，结果如图 2-16 所示。将样品放在烘箱，烘至 60 °C 持续 24 h 后，断裂强度和断裂伸长率分别是 10.1 MPa, 795%，与原样相比，力学性能略有下降，断裂强度下降约 9%；将样品置于冷阱中，-60 °C 持续 24 h 后，测试样品断裂强度降至 6.4 MPa，下降了 42.3%，断裂伸长率提高到 885%，虽然力学性能变化较大，但仍高于

其他一些纤维，如表 2-3 所示。因此羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维除了具有高强度和高拉伸性外，还表现出优异的耐高温性能和抗冻性。

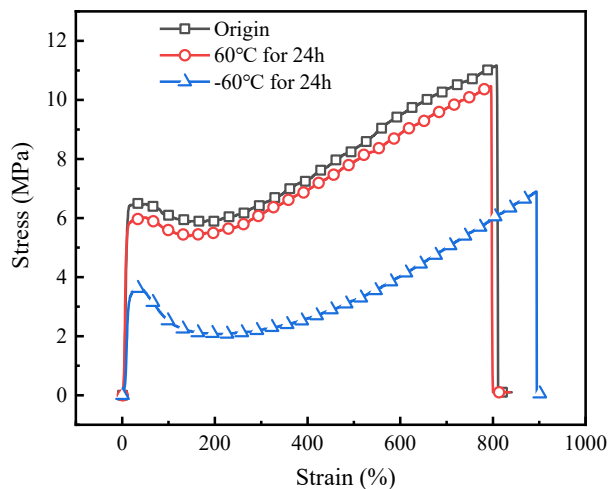


图2-16 FKIG 10 在-60 °C和 60 °C下处理 24 h 后的应力-应变曲线

Fig. 2-16 Stress-strain curves of FKIG 10 after treated at -60 °C and 60 °C for 24 h

表2-3 本工作与一些离子凝胶之间力学性能的比较

Table 2-3. Comparison of mechanical properties between this work and some reported ionic gels

Materials	Stress (MPa)	Strain (%)	Ref.
This work (-60 °C for 24h)	6.4	885	-
PVA/EG-IL ionogel	3.01	820	[98]
PVC/[AMI] _m NTF ₂ ionic gel	0.67	740	[99]
DOU-IG fiber	0.76	784	[48]
P(ATFE-co-NIPAM)/[EMIM][TFSI]	0.5	1400	[69]
Peptide-crosslinked hydrogel	1.0	450	[41]

2.4 本章小结

本章通过紫外光聚合，在离子液体中共聚具有良好和较差相容性的不同组分，合成了新型离子凝胶纤维。将丙烯酸、N-异丙基丙烯酰胺和羽毛角蛋白在离子液体中原位聚合，形成相分离结构，基于多重氢键相互作用，开发出具有优秀力学性能和耐温性的羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维，探究了羽毛角蛋白含量对离子凝胶纤维性能的影响，主要结论如下：

(1) 10 wt%羽毛角蛋白浓度的凝胶纤维具有优秀的抗拉强度，断裂强度高达 11.1 MPa，断裂伸长率为 806%，韧性达 61.0 MJ m⁻³，杨氏模量为 18.6 MPa。

(2) 通过 SEM 表征与 FTIR 分析，证明了 AA 与 NIPAM 在离子液体中形成相分离结构；羽毛角蛋白溶于离子液体，为凝胶网络提供了更强的氢键作用，共同增强羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的力学性能。

(3) 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维展示了耐极端温度性，在-60 °C~60 °C下仍具有高的强度、应变和柔韧性。该工作为制备高拉伸性、高强韧性和环境耐受性的生物质弹性纤维提供了一种方法。

第3章 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维制备及性能研究

3.1 引言

受益于非凡的弹性、柔韧性和导电性，导电凝胶在新兴领域吸引了众多关注，如柔性可穿戴电子产品、超级电容器和医疗保健。迄今为止，人们已经通过将导电介质结合到凝胶基底中开发了各种导电凝胶材料，这些导电介质包括离子液体^[10]、导电聚合物^[11]、聚两性离子^[12]和纳米材料^[13]。然而，尽管已经取得了显著进展，但仍然存在挑战。导电介质（如离子液体）通常是高成本和高污染的，导致过高的生产成本和严重的环境污染问题，大大限制了其实际应用。Liu 等^[117]利用聚乙烯醇（PVA）和天然可再生低成本果胶设计了双网络导电水凝胶，其中物理交联（PVA 的冷冻交联和果胶与 Ca^{2+} 的离子交联）赋予该水凝胶优秀的可回收性。Zhang 等^[118]由单宁酸封装的纤维素纳米晶体、AA 和 ChCl 组成 PDES，以此低成本、环保的 PDES 作为基底来设计导电弹性体，表现出非凡的机械性能、粘附性和自修复行为，展示了在可穿戴传感器中的应用潜力。

PDES 作为一种低成本、环保、无毒的溶剂，被认为是离子液体的新兴替代品，近年来受到广泛关注。PDES 通常由氢键受体和可聚合的氢键供体组成，如氯化胆碱和丙烯酸，它们之间可以产生强氢键作用^[119,120]，这一特性不仅可以大大降低它们的熔点，而且使 PDES 有望成为导电凝胶的候选材料。科学家们一直致力于探索高性能 PDES 导电凝胶。Yao 等^[121]以 N-氰甲基丙烯酰胺作为 HBD，双（三氟甲烷）磺酰亚胺锂作为 HBA，构建 PDES 凝胶。该 PDES 凝胶具有热敏性，可用作柔性温度传感器。Wang 等人^[122]构建了纤维素纳米纤维复合的 PDES 导电弹性体，其中以氯化胆碱为 HBA，以乳酸或马来酸作 HBD。其表现出出色的机械性能，可用作柔性可穿戴传感器。

在上一章中，虽然通过相分离策略，利用离子液体（IL）制备了强韧的生物基离子凝胶纤维，但由于离子液体高成本与毒性等问题，成为其推广应用的一大障碍。本章设计了一种牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维，选择低成本、环保、可生物降解的甲基丙烯酸和氯化胆碱分别作为 PDES 的 HBD 和 HBA。为了克服纯 PDES 网络的过度刚性，将全天然牛奶直接引入 MAA/ ChCl -PDES 中。一方面牛奶中的内部蛋白质可以与 PDES 分子链形成强氢键相互作用，赋予纤维突出的机械强度，另一方面，牛奶中的脂肪可以提高 PDES 网络的流动性，赋予纤维优良的柔韧性，整个系统低成本、环保、高效。并研究了牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维的自愈合、应变传感等性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料

本章实验所用原料与化学试剂见表 3-1。

表 3-1 原料与化学试剂
Table 3-1 Materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
氯化胆碱 (ChCl)	98%	上海阿拉丁股份有限公司
甲基丙烯酸 (MAA)	98%	上海阿拉丁股份有限公司
聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA)	~ 200	上海阿拉丁股份有限公司
2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (I 2959)	≥98%	上海阿拉丁股份有限公司
奶粉		内蒙古蒙牛乳业股份有限公司

3.2.2 实验仪器与设备

本章实验所用仪器与设备见表 3-2。

表 3-2 仪器与设备
Table 3-2 Instruments and equipment

名称	型号/规格	生产厂家
磁力搅拌器	DF-01S	上海圣科仪器设备有限公司
精密电子天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
UV 光源	30W	深圳市成建达光电商行
电子万能材料试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器有限公司
数字式万用表及数据采集器	DAQ6510	吉时利仪器有限公司
光学显微镜	JSZ6S	江南永新光学有限公司
微机差热天平	DTG-60H	日本岛津
差示扫描量热仪	TA Q2000	美国 TA
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立

3.2.3 实验方法

3.2.3.1 MAA/ChCl-PDES 的制备

为制备可聚合深共晶溶剂，将 MAA（作为氢键供体，HBD）和 ChCl（作为氢键受体，HBA）以 2:1 摩尔比混合，并在氮气保护下 90 °C 搅拌 2 h，形成均匀的 MAA/ChCl-PDES 溶液。

3.2.3.2 牛奶蛋白复合基离子凝胶纤维的制备

将 1.364 g 奶粉分散在 10 g 的 MAA/ChCl-PDES 溶液中，搅拌 3 h，加入交联剂 PEGDA（占 MAA 摩尔质量的 0.1mol%）和光引发剂 I2959（占 MAA 摩尔质量的 0.1 mol%）。将混合物在室温下搅拌 12 h，直至形成均匀的前驱体溶液，整个过程在黑暗条件下进行。将前驱体溶液注入内径 0.5 mm，外径 0.9 mm，长 1 m 的聚四氟乙烯模具中，放入 UV 箱（365 nm，30 W）中照射 10 min，使其充分聚合固化，得到牛奶蛋白复合

PDES 基离子凝胶纤维。所有样品在温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $65\%\pm 4\%$ 下平衡 24 h。奶粉含量分别为 0 wt%，1 wt%，3 wt%，6 wt%，12 wt%，18 wt%。

3.2.4 测试表征

3.2.4.1 傅里叶红外测试

测试方法参考 2.2.4.1。

3.2.4.2 扫描电子显微镜测试

测试方法参考 2.2.4.2。

3.2.4.3 热稳定性测试

采用 TA Q2000 型差示扫描量热仪(美国 TA Instruments)进行差示扫描量热(DSC)测试,取 5~10 mg 样品,温度范围: $-80\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温/降温速率: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 气氛为氮气。

采用同步热分析仪(日本岛津 DTG-60H)进行热重(TG)分析,温度范围: $25\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 气氛为氮气。

3.2.4.4 溶胀率测试

将制备的凝胶纤维样品 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重,并记录为原始重量 W_0 ,然后泡在去离子水中,隔 2 h 取出离子凝胶,用滤纸吸取残留在表面的溶液后测一次重量,记录为实时重量 W_i 。直到离子凝胶纤维的质量几乎不发生波动。溶胀率计算公式如下:

$$SR = \frac{W_i - W_0}{W_0} * 100\% \quad (3-1)$$

式中,SR 为溶胀率 (Swelling ratio), W_0 为原始重量, W_i 为实时重量

3.2.4.5 力学性能

测试方法参考 2.2.4.5。

3.2.4.6 流变性能

采用德国 Haake Mars 60 流变仪对纺丝液的剪切速率与粘度关系进行分析 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mm 直径平行板,剪切速 $\dot{\gamma}$ 变化范围为 $0.01\sim 1000\text{ s}^{-1}$)。采用振荡模式 (1 Hz) 对纺丝液的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 进行测试分析 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mm 直径平行板,剪切力范围为 $1\sim 10000\text{ Pa}$)

3.2.4.7 导电性能

(1) 电导率

使用光学显微镜测量蛋白复合离子凝胶纤维的直径,随机选取三处不同位置,取平均值代表纤维的平均直径。在温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度 65%条件下,采用数字万用表进行电阻测试。然后计算其电导率:

$$\sigma = \frac{L}{S * R} \quad (3-2)$$

式中, σ 为电导率单位 S cm^{-1} ; L 为纤维长度,单位 cm; S 为样品横截面积,单位 cm^2 ;

R 为凝胶纤维电阻，单位 Ω 。

(2) 灵敏度因子 (GF)

使用电子万能试验机与吉时利 DAQ6510 数字源表联合测试灵敏度因子，电子万能试验机速度为 50 mm min^{-1} ，接入数字源表实时记录凝胶纤维电阻信号变化，GF 计算方法如下：

$$GF = \frac{\frac{(R - R_0)}{R_0}}{\varepsilon} \quad (3-3)$$

式中， ε 是施加的应变；R 为实时电阻； R_0 为初始电阻。

3.2.4.8 应变传感性能

(1) 滞后及回复性能

通过加载-卸载循环实验，研究凝胶纤维的滞后行为后回复特性，循环速率为 50 mm min^{-1} ，加载-卸载的形变分别为 30%、50%、100%、150%、200%，加载与卸载测试期间没有时间间隔。

(2) 传感性能

取适当长度的离子凝胶纤维，两端绑上铜线，将其紧贴与需要检测的运动单元，用胶带固定接入数字源表，实时记录其电阻变化，得到 R-t 图。

3.2.4.9 自愈合性能

用手术刀将凝胶切断，然后将其置于环境湿度为 $65 \pm 2\%$ 的室温环境中自愈合，期间采用光学显微镜观察凝胶裂纹的愈合情况。

3.3 结果与讨论

3.3.1 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的化学结构表征

如图 3-1 所示，采用绿色高效的一锅法策略，利用低成本和绿色的 MAA/ChCl-PDES 作为溶剂和基底，通过简单的紫外光引发自由基聚合制备了高性能的牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维。一方面，MAA 和 ChCl 可以产生氢键，获得均匀的 PDES。另一方面，受益于牛奶中高含量的蛋白质，如酪蛋白和乳清蛋白，可以与 PDES 分子网络形成多重氢键相互作用^[123-125]。这些氢键相互作用使牛奶蛋白复合离子凝胶纤维具有有效的能量耗散机制，赋予牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维优异的力学行为。

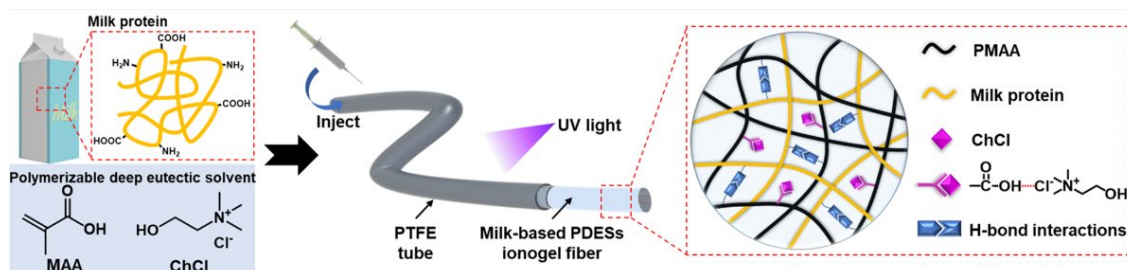


图3-1 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的合成过程和结构示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram and synthesis process of milk protein composite ionogel fiber

为了进一步揭示其能量耗散机制,利用傅里叶红外光谱对离子凝胶的化学结构进行表征。如图 3-2 a 所示, O-H 的伸缩振动从 MAA 中的 3448 cm^{-1} 转移到 PDES 中的 3410 cm^{-1} , C-N 的伸缩振动从 ChCl 中的 1091 cm^{-1} 转移到 PDES 中的 1083 cm^{-1} 。这表明 MAA 和 ChCl 形成了均匀的 PDES^[41,49]。由于氯离子 (Cl^-) 的强电负性, C=O 的伸缩振动从 MAA 中的 1697 cm^{-1} 转移到 PDES 中的 1705 cm^{-1} 。从图 3-2 b 可以看出, 对于离子凝胶纤维, 随着奶粉含量的增加, 3000 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动) 处的特征峰增强, C=O 的伸缩振动从 1720 cm^{-1} (奶粉含量为 0 wt%) 转移到 1743 cm^{-1} (奶粉含量为 18 wt%), 表明牛奶蛋白被引入 PDES 分子网络。同时, 引入奶粉后, O-H 的伸缩振动从 3452 cm^{-1} (0 wt%) 转移到 3448 cm^{-1} (18 wt%), 这可能归因于 PMAA 链和牛奶蛋白之间产生了氢键。

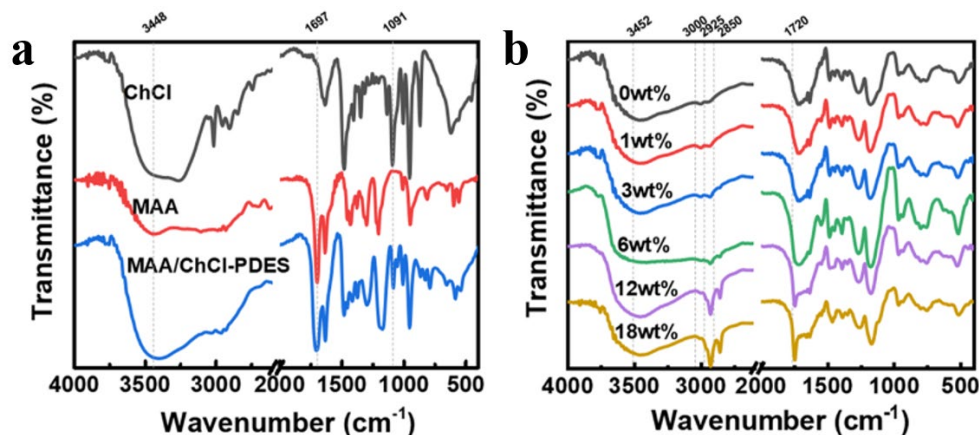


图3-2 a) ChCl、MAA 和 MAA/ChCl-PDES 的红外光谱图; b) 不同奶粉浓度离子凝胶纤维的红外光谱图

Fig. 3-2 a) FTIR spectra of ChCl, MAA and MAA/ChCl-PDES; b) FTIR spectra of ionogel fibers with different milk powder concentrations

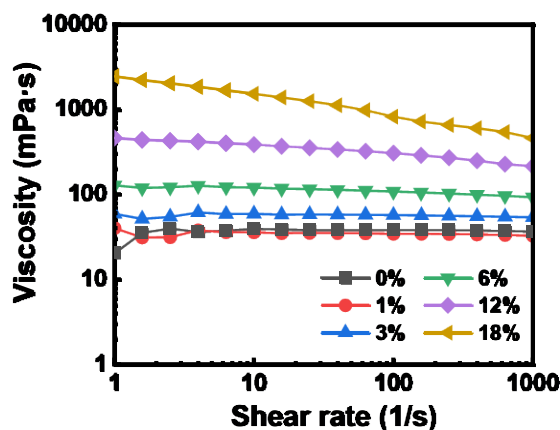


图3-3 不同奶粉含量的前驱体溶液的粘度随剪切速率的变化

Fig. 3-3 Viscosity of precursor solution with different milk powder content changes with shear rate

此外, 如图 3-3 所示, 当奶粉含量较高 (6、12 和 18 wt%) 时, 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的前体溶液表现出明显的剪切稀化行为。当奶粉含量较低 (0、1 和 3wt%) 时, 前体溶液的粘度几乎没有变化, 这是因为多肽链在高剪切速率下变形和展开, 降低了溶液的粘度。前体溶液的粘度对奶粉表现出显著的浓度依赖性。当前驱体溶液的奶粉含量

为 1 wt% 时, 与纯 MAA/ChCl-PDES 溶液相比, 粘度在高剪切速率下显示出轻微的降低, 这可能是因为奶粉中脂肪的润滑作用^[50]。当奶粉含量超过 3 wt% 时, 前驱体溶液的粘度随着奶粉含量的增加而增加, 这可能是由于链密度的增加和氢键的产生, 这也被 FTIR 光谱所证明 (图 3-2)。

如图 3-4, 为前驱体溶液的流变行为, 振幅扫描揭示了前驱体溶液是粘弹性流体, 因为在整个应变扫描范围内, 损耗模量 (G'') 明显高于储能模量 (G'), 并且 G'' 和 G' 都随着奶粉含量而增加。频率扫描指示前体溶液的非交联结构, 因为在整个频率范围内 G'' 高于 G' 。并且当前体溶液的奶粉含量低 (1 和 3 wt%) 时, 其 G' 低于纯 MAA/ChCl-PDES 的 G' , 这可能是因为奶粉中脂肪的润滑作用^[41,126]。

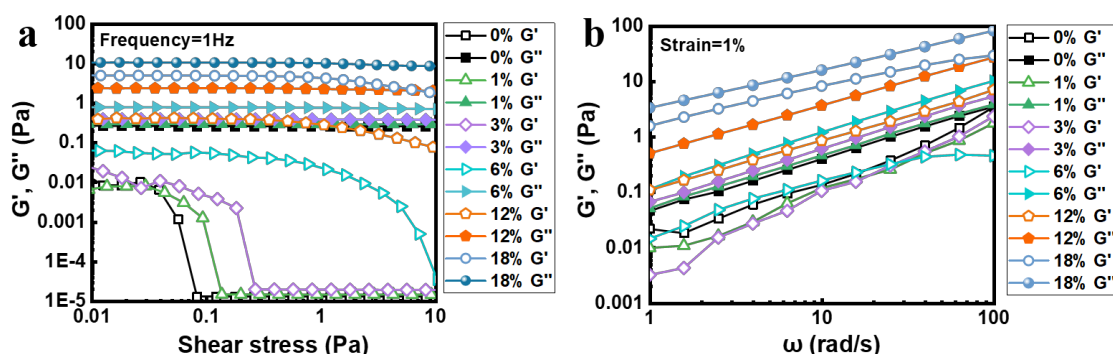


图3-4 不同奶粉含量的前驱体溶液的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随 a) 剪切应力和 b) 频率的变化关系

Fig. 3-4 The storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the precursor solutions with different milk powder contents vary with a) shear stress and b) frequency

同时, 我们研究了奶粉的含量对凝胶溶胀率的影响, 考察了离子凝胶溶胀率与其溶胀时间的关系。如图 3-5 所示, 所有样品在水中溶胀两天后, 均达到溶胀平衡。纯 MAA/ChCl-PDES 纤维 (奶粉含量为 0 wt%) 的溶胀率为 291%。当奶粉含量为 1 wt% 时, 溶胀率增加到 1730%。这是因为乳蛋白中的亲水性部分增加了溶胀率。但随着奶粉含量的增加, 溶胀率降低。当奶粉含量为 3 wt%、6 wt%、12 wt% 和 18 wt% 时, 溶胀率分别达到 1512%、1334%、1268% 和 626%。这可能是因为随着奶粉含量的增加, 分子链密度增加, 形成互穿聚合物网络结构, 导致溶胀比降低^[123-125]。

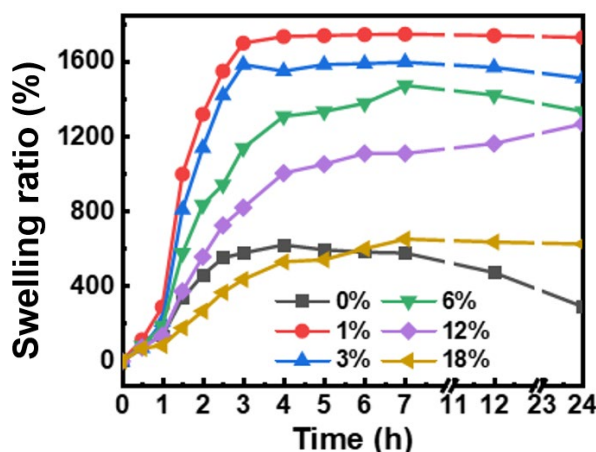


图3-5 不同奶粉含量离子凝胶纤维的溶胀比

Fig. 3-5 Swelling ratio of ionic gel fibers with different milk powder content

3.3.2 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维形貌表征

通过扫描电镜研究了牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的微观结构。首先所有样品在去离子水中溶胀两天纯化，以除去未反应的试剂，然后冷冻干燥两天。如图 3-6 所示，所有纤维都显示出紧密排列的微孔结构，证明了纤维的共价交联三维网络结构。值得注意的是，孔径高度依赖于奶粉含量。对于纯 MAA/ChCl-PDES 纤维，平均孔径约为 12.3 nm。当奶粉含量从 0 wt% 增加到 6 wt% 时，平均孔径从 12.3 nm 增加到 27.5 nm。然而，当奶粉含量分别为 12 wt% 和 18 wt% 时，平均孔径分别减小到 23.0 nm 和 20.3 nm。

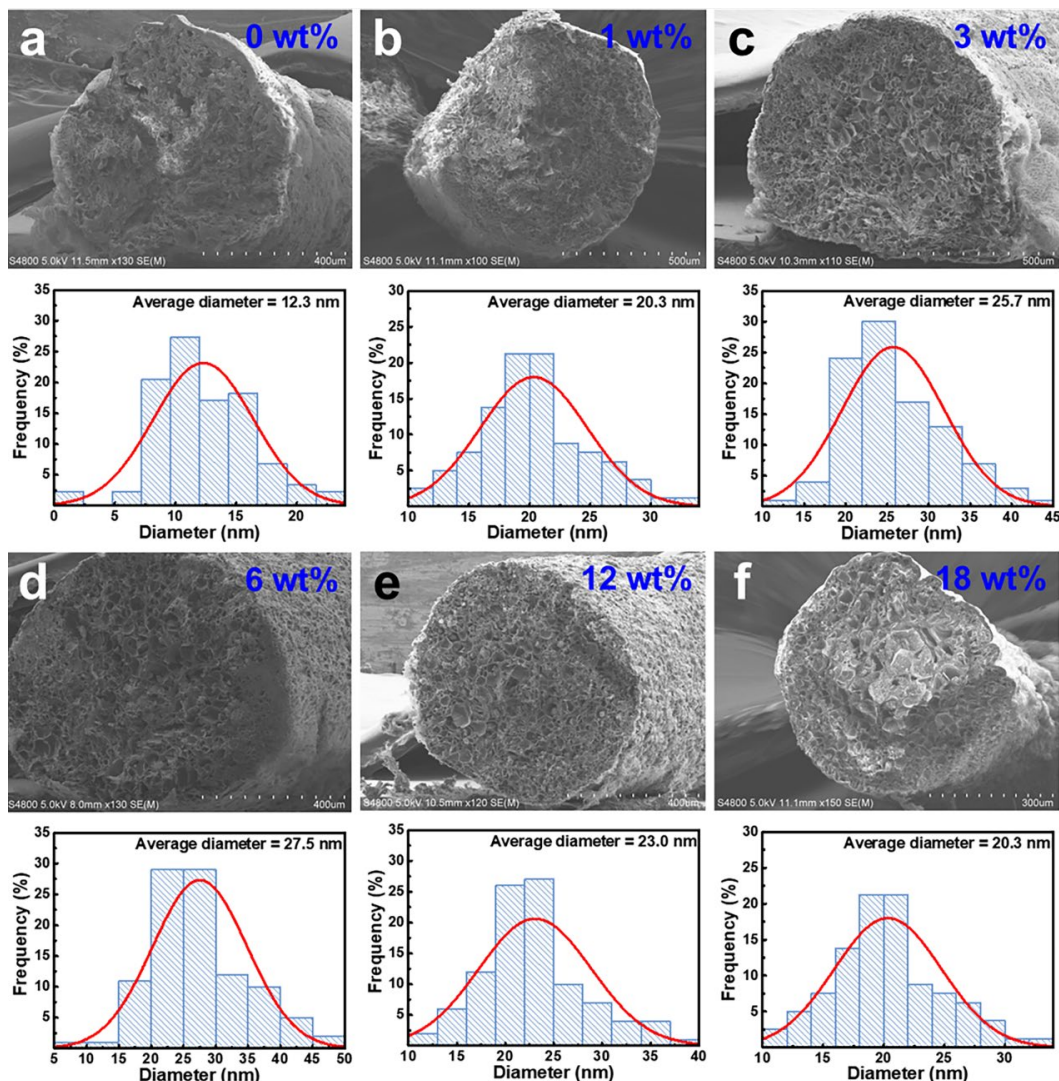


图3-6 a) 不同奶粉浓度的牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的电镜图: a) 0 wt%; b) 1 wt%; c) 3 wt%; d) 6 wt%; e) 12 wt%; f) 18 wt%

Fig. 3-6 SEM images of milk protein composite ionogel fibers with different milk powder contents: a) 0 wt%; b) 1 wt%; c) 3 wt%; d) 6 wt%; e) 12 wt%; f) 18 wt%

3.3.3 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的力学性能

图 3-7 展示了不同奶粉含量离子凝胶纤维的拉伸性能。如图 3-7 a 应力应变曲线显示，在掺入奶粉后，纤维的拉伸应力显著改善。牛奶蛋白（如酪蛋白和乳清蛋白）中的多肽链富含氨基和羧基，可与 PDES 分子网络形成多重氢键，这些氢键相互作用使离子凝胶纤维具有有效的能量耗散机制，赋予了离子凝胶纤维优异的力学行为。同时，牛奶

蛋白中的多肽链也可以与 PDES 分子网络形成互穿聚合物网络, 增加交联密度, 导致高机械强度^[41,49,125]。当奶粉含量为 12 wt% 时, 离子凝胶纤维实现了 7.52 MPa 的最大拉伸应力, 这是纯 PDES (2.50 MPa) 的三倍。值得注意的是, 当奶粉含量为 1 wt% 时, 拉伸应力下降至 1.90 MPa, 这可能是因为奶粉中脂肪的润滑作用。当奶粉含量达到 18 wt% 时, 拉伸应力和断裂伸长率均下降, 这可能是由于过量的牛奶蛋白和脂肪破坏了交联网络。图 3-7 b 所示, 当奶粉含量为 12 wt% 时, 离子凝胶纤维的杨氏模量 (2.42 ± 0.09 MPa) 和韧性 (9.19 ± 0.26 MJ m⁻³) 的最大值出现, 这与应力-应变曲线一致。

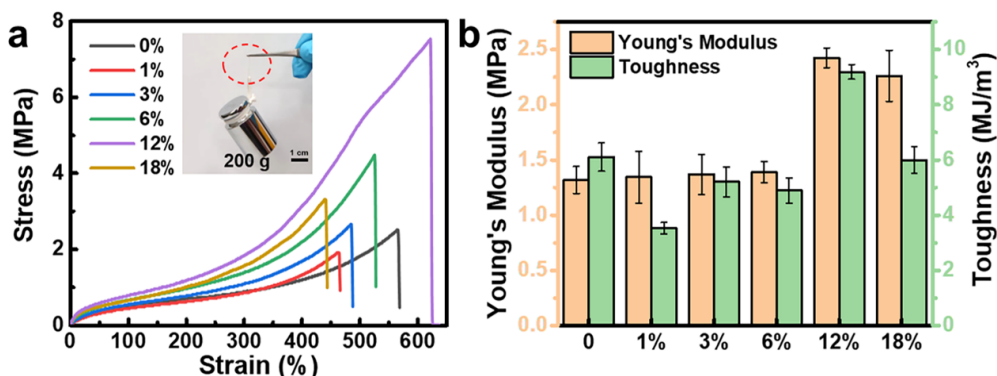


图3-7 a) 不同奶粉含量离子凝胶纤维的应力-应变曲线 (插图是奶粉含量为 12wt% 的离子凝胶纤维承受 200g 砝码的光学照片); b) 不同奶粉含量离子凝胶纤维的杨氏模量和韧性

Fig. 3-7 a) The stress-strain curves of ionogel fibers with different milk powder contents (The illustration is an optical picture of an ionic gel fiber with a milk powder content of 12 wt% subjected to 200g weights); b) Young's modulus and toughness of ionogel fibers with different milk powder contents

为了进一步深入探究牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的物理特性, 进行了更为详细的实验探索, 重点评估了材料的滞后特性。在不同应变和拉伸速度下的循环应力-应变测试中, 纤维表现出明显的弛豫现象 (图 3-8 a、b)。通过对牛奶蛋白复合离子凝胶纤维施加 400% 应变的分阶段循环拉伸实验, 观察到每一循环阶段都伴随着能量耗散的现象, 这些曲线的总体走向与单次拉伸的应力-应变曲线保持高度一致, 显示其出色的弹性, 这可归因于强氢键相互作用产生的分子网络中的有效能量耗散机制^[127]。选择奶粉含量为 12 wt% 的牛奶蛋白复合离子凝胶纤维作为后续研究的主要样品。

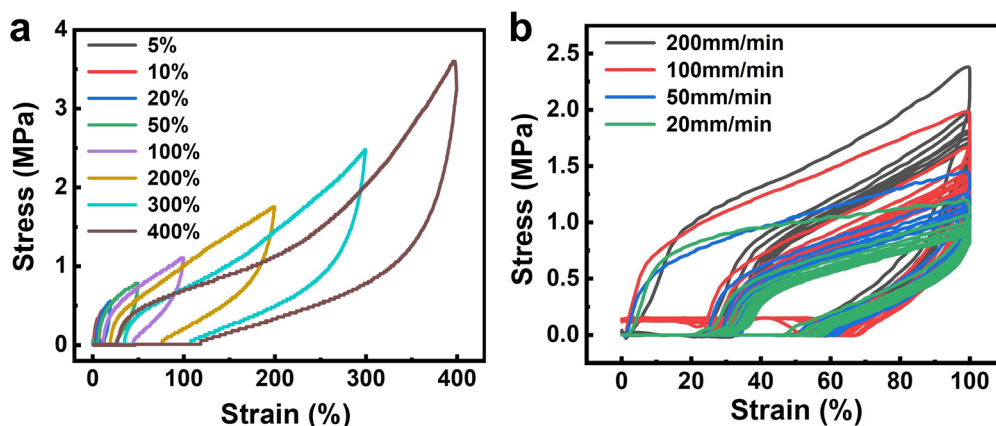


图3-8 a) 离子凝胶纤维在不同应变下的加载-卸载曲线; b) 离子凝胶纤维在不同拉伸速度下的循环应力-应变曲线 (奶粉含量为 12wt%)

Fig. 3-8 a) The loading-unloading curves of ionic gel fibers under different strains; b) Cyclic stress-strain curves of ionogel fibers at different tensile rates (milk powder content of 12wt %)

3.3.4 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的耐极端温度性

对所制备的离子凝胶纤维进行耐极端温度性能测试。如图 3-9 所示，为牛奶蛋白复合离子凝胶纤维在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理后的照片。如图 3-10 a 所示，对牛奶蛋白复合离子凝胶纤维在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理 48 h 后进行力学性能测试。可以看出，凝胶纤维仍保持着良好的机械性能与柔韧性。同时，对凝胶纤维在不同温度下的离子电导率进行测试，发现在低温度下也保持着离子传导能力（图 3-10 b）。

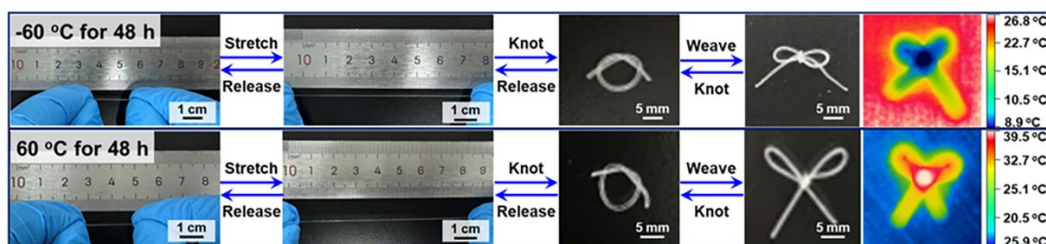


图3-9 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理 48 h 后的照片

Fig. 3-9 Photos of milk protein composite ionogel fibers treated at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h

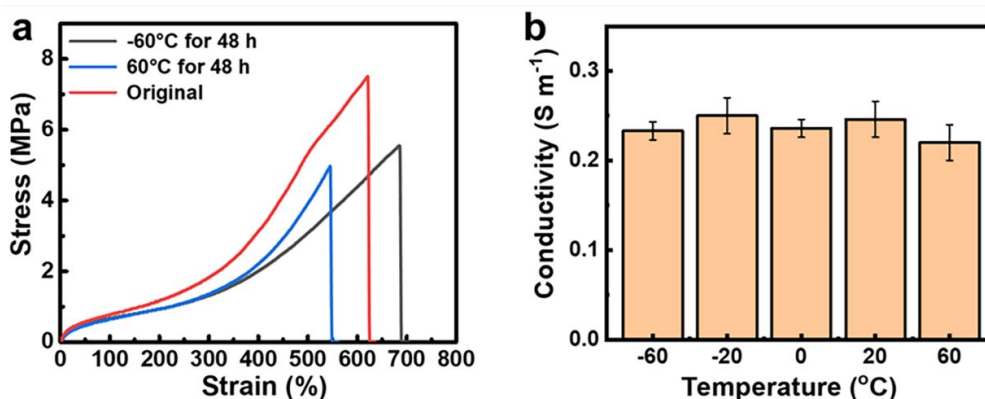


图3-10 a) 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理 48 h 后的应力-应变曲线；b) 在不同温度处理后的电导率

Fig. 3-10 a) The stress-strain curves of milk protein composite ionogel fibers after treatment at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h; b) Conductivity after different temperature treatment

对于牛奶蛋白复合离子凝胶纤维，以 PDES 作为溶剂和底物，与牛奶蛋白产生多重氢键作用，导致离子凝胶纤维的低 T_g 和高热稳定性，赋予其极端环境耐受行为。

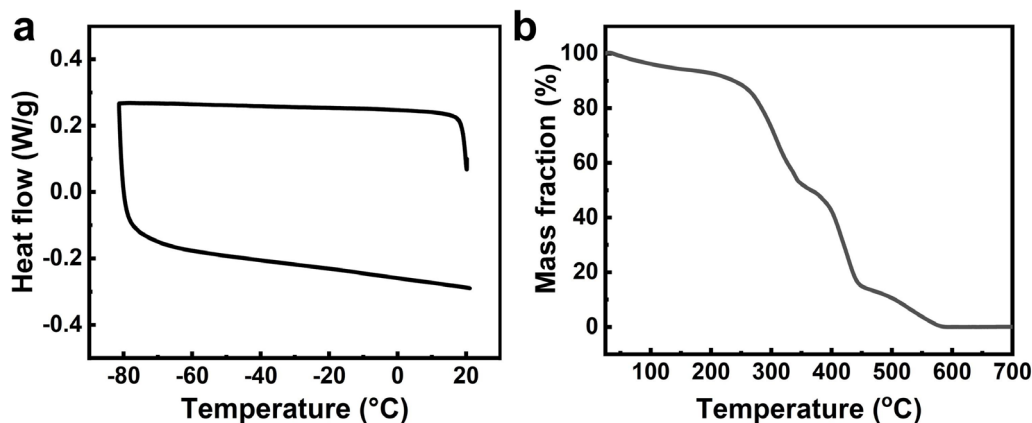


图3-11 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维：a) DSC 曲线和 b) TG 曲线

Fig. 3-11 Milk protein composite ionogel fiber: a) DSC curve and b) TG curve

如图 3-11 a 所示，DSC 曲线在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内没有明显结晶峰，说明牛奶蛋白复合

离子凝胶纤维具有抗冻性。图 3-11 b 展示了牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的热重分析曲线，显示在 25 °C~60 °C 之间仅有 1.6% 的质量损失，证明其高热稳定性。这一特性使离子凝胶纤维在极端环境下保持其原始柔韧性、外观和功能，大大扩展其实际应用。

3.3.5 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的导电性能

除了突出的力学和耐极端温度性能之外，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维还表现出源自大量 ChCl 的优异离子导电性。将牛奶蛋白复合离子凝胶纤维连接到包含 5 mW 发光二极管 (LED) 的完整电路中。结果发现，随着应变的增加，灯泡的亮度降低。这是由于离子传输通道在拉伸后伸长、变窄，导致离子传输容量的降低^[128]。该结果证明，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维具有优异的应变敏感性 (图 3-12)。

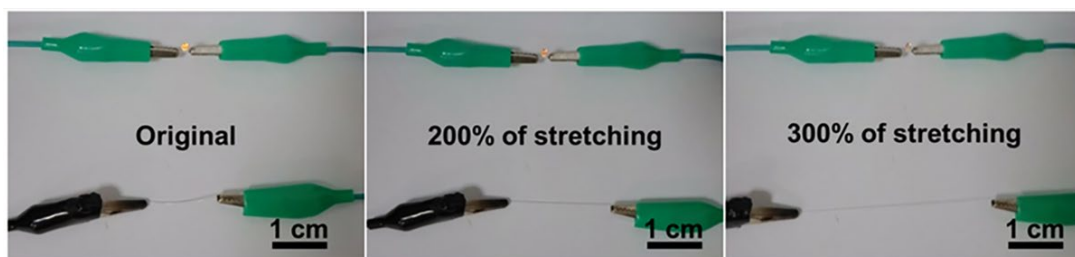


图3-12 LED 灯泡亮度变化随离子凝胶纤维拉伸的光学照片 (奶粉含量为 12 wt%)

Fig. 3-12 Optical photo of LED bulb brightness change with ionic gel fiber stretching (milk powder content of 12 wt%)

图 3-13 a 交流阻抗 (AC) 曲线表明，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维 (奶粉含量为 12 wt%) 的电导率略弱于纯 MAA/ChCl-PEDS 纤维，这可能是因为牛奶蛋白和 PMAA 链产生的氢键限制了分子链和 Cl⁻ 的运动^[127]。通过拟合 $\Delta R/R_0$ 曲线计算了离子凝胶纤维的灵敏度因子。如图 3-13 b 所示，当应变为 0%-100% 时，GF 为 1.016；随着拉伸应变的增加，GF 达到 2.045 (100%-200%) 和 3.218 (200%-350%)。同时，离子凝胶纤维显示出出色的响应时间 (104 ms) 和恢复时间 (127 ms) (图 3-13 c)。这些表明离子凝胶纤维具有高灵敏度和广泛的应用范围。

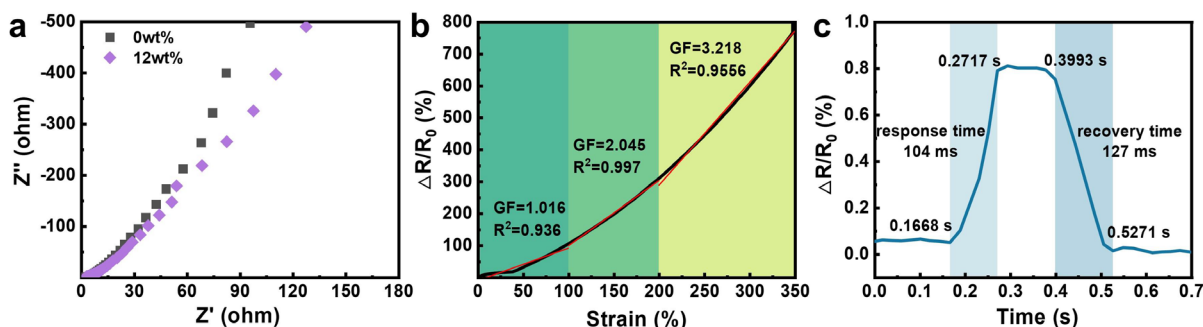


图3-13 a) 不同奶粉含量离子凝胶纤维的交流阻抗 (AC) 曲线; b) 不同应变下离子凝胶纤维的 GF 值; c) 离子凝胶纤维的响应时间和恢复时间

Fig. 3-13 a) AC impedance (AC) curves of ionic gel fibers with different milk powder contents; b) The GF values of ionic gel fibers under different strains; c) Response time and recovery time of ionogel fibers

为了满足多种应用要求，我们进行了一系列测试，以研究牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维在不同情况下的应变响应性。如图 3-14 a 和 b 显示，离子凝胶纤维在不同的拉伸速度 (20、50、100 和 200 mm/min) 和伸长率 (5%、20%、50% 和 100%) 下可以输

出不同且稳定的信号而没有滞后。 $\Delta R/R_0$ 频率和值分别与拉伸速度和伸长率呈正相关。这些特征都归因于在离子凝胶纤维变形期间改变的离子传输容量^[128]。此外，离子凝胶纤维在 40 次循环应变传感测试中也具有优异的稳定性（3-14 c）。

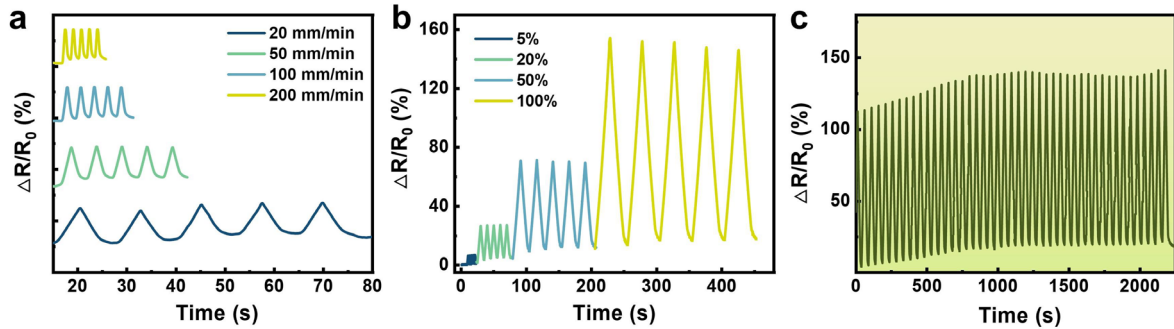


图3-14 a) 离子凝胶纤维在不同拉伸速度下的 $\Delta R/R_0$ 值；b) 离子凝胶纤维在不同伸长率下的 $\Delta R/R_0$ 值；c) 离子凝胶纤维 40 次循环拉伸过程中 $\Delta R/R_0$ 的变化

Fig. 3-14 a) $\Delta R/R_0$ values of ionogel fibers at different tensile speeds; b) The $\Delta R/R_0$ values of ionic gel fibers at different elongations; c) The change of $\Delta R/R_0$ during 40 cycles of stretching of ionogel fibers

3.3.6 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的自愈合性能

尽管良好的力学和传感性能对于离子凝胶纤维材料十分关键，但它们的实际应用中，总是受到外力作用而产生微裂纹或断裂，探索其自愈合性能以满足多样化的需求至关重要。我们注意到离子凝胶纤维可以在高湿度条件下自愈合。这一特征归因于将水引入分子网络后，分子链的流动性和氢键相互作用的增强。显微照片显示，在 25 °C 和 65% 湿度下愈合 24 h 后，纤维中间的裂纹几乎消失（图 3-15 a）。同时，离子凝胶纤维在自愈合后也可以恢复其导电性。如图 3-15 b 所示，在包含离子凝胶纤维的完整电路中，LED 最初点亮，在纤维被切断后熄灭，最终在纤维愈合后，LED 再次点亮。这些结果证明，离子凝胶纤维在高湿度下具有自愈合能力，这是由于水分子有利于氢键相互作用的形成^[129]。

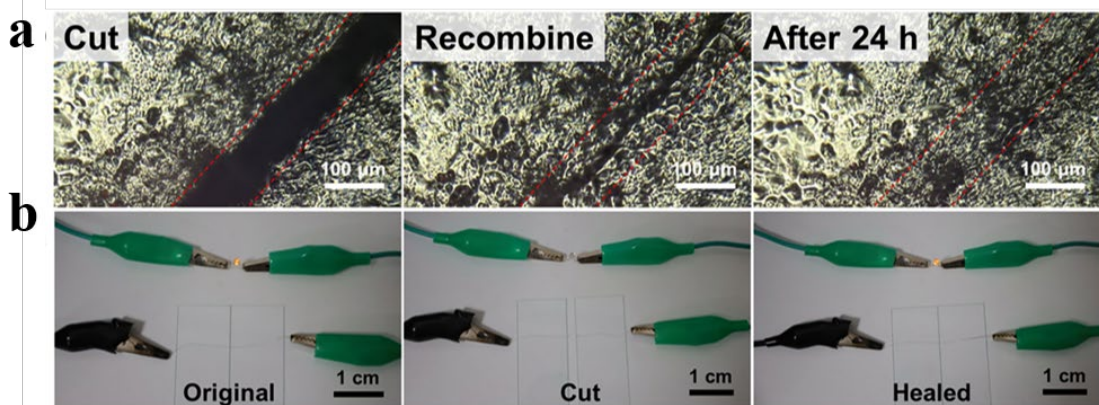


图3-15 a) 离子凝胶纤维的自愈合过程的光学显微镜照片；b) 离子凝胶纤维自愈合后导电的光学照片；

Fig. 3-15 a) Optical microscope photographs of the self-healing process of ionogel fibers; b) Optical photos of the conductivity of ionogel fibers after self-healing

如图 3-16，通过在 25 °C 和 65% 湿度下自愈合 24 h 后的纤维进行拉伸测试，并计算了离子凝胶纤维的自愈合效率。我们注意到低含量的奶粉（1 wt% 和 3 wt%）可以有效地提高离子凝胶纤维的自愈合效率。然而，高含量的奶粉对离子凝胶纤维的自愈合效率没

有积极贡献，这可能是因为分子链的流动性受到限制（图 3-16 b）。

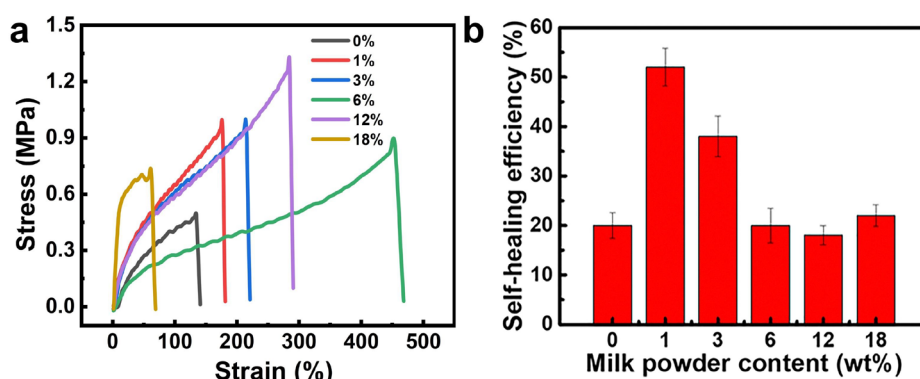


图3-16 a) 离子凝胶纤维自愈 24 h 后的应力-应变曲线; b) 离子凝胶纤维的自愈合效率
Fig. 3-16 a) The stress-strain curve of ionogel fiber after self-healing for 24 hours; b) Self-healing efficiency of ionic gel fibers

3.3.7 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的人体运动检测应用

如今，柔性可穿戴电子产品已广泛应用于医疗保健、柔性传感器、储能和人工智能 [130,131]。基于牛奶蛋白复合离子凝胶纤维优异的灵敏度、力学性能、耐低/高温性能和自愈合特性，我们将其作为应变传感器来检测身体运动。

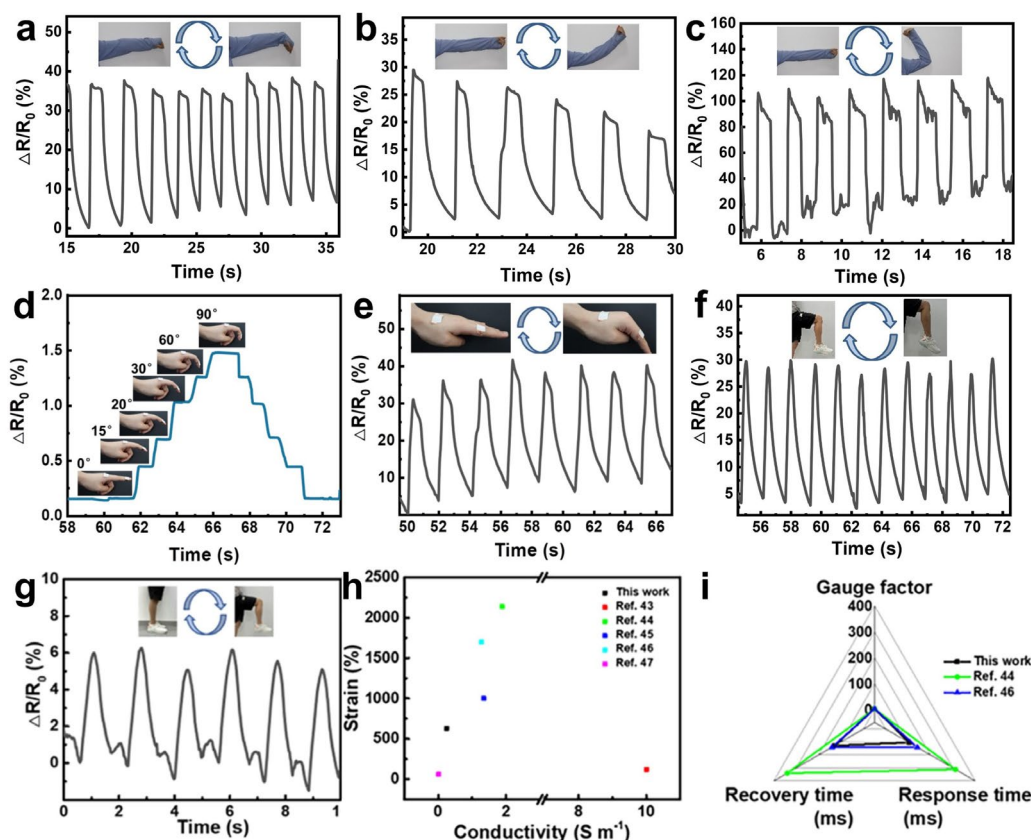


图3-17 牛奶蛋白复合离子凝胶纤维作为人体运动传感器来监测关节运动: a) 手腕; b, c) 肘部; d) 手指; e) 掌指关节; f) 脚踝; g) 膝盖; h, i) 离子凝胶纤维在应变传感器中的性能与已报道的研究进行比较

Fig. 3-17 Milk protein composite ionogel fiber as a human motion sensor to monitor joint motion: a) wrist; b, c) elbow; d) finger; e) metacarpophalangeal joint; f) ankle; g) knee; h, i) The performance of the ionic gel fiber in the strain sensor was compared with the reported research

如图 3-17 所示，我们将离子凝胶纤维附着到人类关节，例如手腕、肘部、掌指、手

指、脚踝和膝盖，然后检测其传感性能。离子凝胶纤维在大应变和小应变下均表现出良好的应变传感性能和传感稳定性；关节屈曲增加了纤维的应变幅值，导致信号强度增加；关节释放后信号强度降低。离子凝胶纤维应变传感器足够灵敏，可以检测微小的变形，例如手指弯曲。信号的变化程度随着手指关节弯曲角度的增加而增加，当手指关节从 90° 伸直到 0° 时，信号的变化程度降低到初始状态。这极大地拓展了离子凝胶纤维的应用前景，有望推动柔性可穿戴电子产品的发展。我们将牛奶复合离子凝胶纤维在应变传感器中的性能与已报道的研究进行了比较。值得注意的是，虽然牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的电导率低于 MXene 基导电材料，但应变高于导电多孔聚合物泡沫材料；响应时间和恢复时间比已报道的工作短，表明该离子凝胶纤维具有高灵敏度^[132,133]。

3.4 本章小结

本章以绿色无毒的氯化胆碱为氢键受体，以 MAA 作为氢键供体，通过简单共混加热制备 MAA/ChCl-PDES。以 MAA/ChCl-PDES 为溶剂，全天然奶粉为增强体，PEGDA (200) 为交联剂，I2959 为光引发剂，设计了一种低成本、环保、高性能的弹性离子凝胶纤维。对比了不同奶粉含量对 PDES 基离子凝胶纤维化学结构、微观形貌、力学性能的影响，并研究了纤维的稳定性、导电性和自愈合性能，并将离子凝胶纤维组装成传感器，监测了人体手、脚部位的运动变化，结果表明：

(1) 受益于 PDES 分子网络和乳蛋白之间固有的氢键相互作用，离子凝胶纤维表现出出色的力学强度，当奶粉含量为 12 wt% 时，纤维断裂强度为 7.52 MPa，是纯 PDES 纤维的三倍。离子凝胶纤维还表现出非凡的耐低温/耐高温性能，在极端环境 (-60°C 至 60°C) 下保持其大部分机械性能。

(2) 离子凝胶纤维在聚合物网络中引入水分子后表现出自愈合性能，这归因于水分子可以促进氢键的重组。此外，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维还表现出良好的应变传感性能，可用作监测人体运动信号的应变传感器，当应变 $<100\%$ 时，其 GF 为 1.016，当应变范围为 $200\%\sim 300\%$ 时的 GF 为 3.218，并显示出优秀的响应时间 (104 ms) 和恢复时间 (127 ms)，在人体运动监测中表现出稳定的变化。

(3) 本章使用管状模具法制备离子凝胶纤维，仍存在生产效率低下的问题，不利于规模化制备，且单纯的离子凝胶纤维亲肤性不佳，其安全性与稳定性有待提高。

第 4 章 PVA@PDES 芯鞘结构离子凝胶纤维制备及性能研究

4.1 引言

应变传感材料将外部机械刺激（如拉伸、压缩、弯曲和扭转）转换为易于处理的电信号^[83]，在健康监测、人机交互、软机器人等领域具有广阔的应用前景。制备纤维应变传感材料主要有两种策略^[134,135]。①通过纺丝将导电材料与弹性聚合物混合制备纤维材料，操作简单，但导电材料在聚合物中的分散性差和界面弱，导致纤维的力学性能差和导电性能有限。②通过涂覆、物理吸附、化学沉积、喷雾干燥等方法，在可拉伸的纤维表面复合导电材料。然而，导电涂层易于从柔性基底分离，最终导致纤维材料的导电和传感性能降低。此外，通过混合纺丝或表面涂覆方法制备的应变传感纤维，由于纤维表面上暴露的导电层与人体皮肤之间的接触而具有漏电的问题。同轴湿法纺丝工艺制备的芯鞘结构纤维，在纤维应变传感材料中具有实现高稳定性和安全性的前景^[136]。通过将导电层设计在芯中，采用弹性材料作为鞘，可以通过高密度的分子间作用力实现鞘与芯之间的同步运动。为保证智能可穿戴设备电子信号的一致性，开发高拉伸和应变不敏感的导电纤维至关重要，在大变形下电阻波动小，以避免频繁和复杂人体运动的干扰。

上一章通过模具法简单制备了长度有限的离子凝胶纤维，但其需要通过吸湿平衡后才具有传感性能，且单纯的离子凝胶纤维亲肤性不佳；本章我们通过同轴湿纺技术与原位聚合相结合的策略，将导电层离子凝胶设计在芯中，采用聚乙烯醇（PVA）溶解在二甲基亚砜（DMSO）溶剂中作为鞘纺丝溶液，制备芯鞘结构的 PVA@PDES 离子凝胶纤维。并应用于人体运动监测，为具有稳定性和安全性的离子凝胶纤维的制备提供了方法。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料

本章实验所用原料与化学试剂见表 4-1。

表 4-1 原料与化学试剂
Table 4-1 Materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
聚乙烯醇 1799	98%	上海阿拉丁股份有限公司
丙烯酸（AA）	99%	上海阿拉丁股份有限公司
氯化胆碱（ChCl）	98%	上海阿拉丁股份有限公司
硝酸铕六水合物（Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O）	99%	上海阿拉丁股份有限公司
硝酸铽六水合物（Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O）	99%	上海阿拉丁股份有限公司
无水氯化锂（LiCl）	99%	上海阿拉丁股份有限公司
二甲基亚砜（DMSO）	99%	上海阿拉丁股份有限公司
聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）	~ 200	上海阿拉丁股份有限公司
2-羟基-4-（2-羟基乙氧基）-2-甲基苯丙酮 （I 2959）	≥98%	上海阿拉丁股份有限公司
奶粉		内蒙古蒙牛乳业股份有限公司

4.2.2 实验仪器与设备

本章实验所用原料与化学试剂见表 4-2。

表 4-2 仪器与设备
Table 4-2 Instruments and equipment

名称	型号/规格	生产厂家
磁力搅拌器	DF-01S	上海圣科仪器设备有限公司
精密电子天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
UV 光源	200W	深圳市成建达光电商行
冷冻干燥机	LGJ-12 型	北京松源华兴科技发展有限公司
电子万能材料试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器有限公司
数字式万用表及数据采集器	DAQ6510	吉时利仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立

4.2.3 实验方法

4.2.3.1 PDES-金属盐溶液的制备

将 AA（作为 HBD）和 ChCl（作为 HBA）以 2:1 摩尔比混合，并在 N₂ 保护下 90 °C 搅拌 2 h，形成均匀的 AA/ChCl-PDES 溶液，以下简称 AA/ChCl-PDES 溶液。分别取一定量金属盐：硝酸铈、硝酸铽、氯化锂，加入 10 g 的 AA-PDES 溶液中（其中硝酸铈、硝酸铽含量为 AA 的 1/100 mol，氯化锂含量为 AA 的 1/10 mol），于 40 °C 水浴锅中搅拌，直至溶液均一透明，得到 PDES-x 溶液，分别记为 PDES-Ln（PDES-Eu、PDES-Tb）、PDES-Li。

4.2.3.2 湿法纺丝制备 PVA@PDES 离子凝胶纤维

（1）内层纺丝液的制备：取一定量奶粉加入上述不同 PDES-x 溶液，加入交联剂 PEGDA（占 AA 0.5 mol%）和光引发剂 I 2959（占 AA 0.5 mol%），于 40 °C 恒温水浴锅中搅拌均匀，静置去除气泡，整个过程在黑暗条件下进行。制成奶粉含量为 12 wt% 的蛋白复合 PDES 前驱液，作为同轴湿纺的芯层溶液。

（2）外层纺丝液的制备：取 1.3 g 的 PVA 固体颗粒加入到 8.7 g 的 DMSO 中配置 13 wt% 的 PVA 溶液，于 50 °C 恒温水浴锅中搅拌 3 h，静置除去气泡作为鞘层溶液。

（3）PVA@PDES 芯鞘凝胶纤维的制备：如图 4-1 所示，使用两通道注射泵、一个规格为 22G/17G 同轴针头，将“芯”溶液（牛奶蛋白复合 PDES 前驱液）和“鞘”溶液（PVA/DMSO 溶液）一起注入无水乙醇溶液中（芯纺丝速度为 6 mL/h，鞘纺丝速度为 12 mL/h），同时利用紫外灯（365 nm，200 W）照射。DMSO 与无水乙醇发生溶剂交换，使得 PVA 固化，形成鞘层；牛奶蛋白复合 PDES 前驱液在紫外光作用下发生无规共聚，使“芯”溶液交联固化成“芯”凝胶，得到 PVA@PDES 离子凝胶纤维。

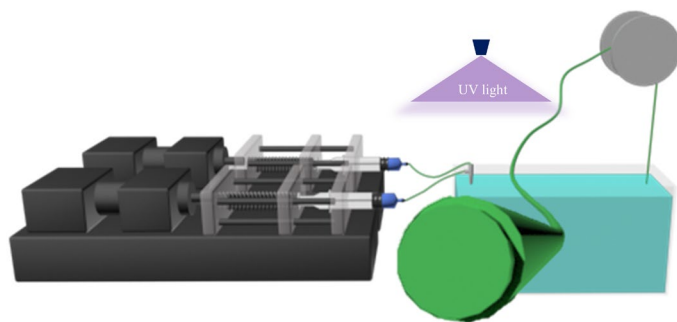


图4-1 同轴湿法纺丝示意图

Fig. 4-1 Schematic diagram of coaxial wet spinning

4.2.4 测试表征

4.2.4.1 傅里叶变换红外测试

测试方法参考 2.2.4.1。

4.2.4.2 扫描电子显微镜测试

测试方法参考 2.2.4.2。

4.2.4.3 力学性能测试

测试方法参考 2.2.4.5。

4.2.4.4 流变性能

测试方法参考 3.2.4.6。

4.2.4.5 导电性能测试

使用光学显微镜测量 PVA@PDES 离子凝胶纤维的直径，随机选取三处不同位置，取平均值代表纤维的平均直径。在温度 25 °C，湿度 65%条件下，采用数字万用表进行电阻测试。然后计算其电导率，后续具体参考 3.2.4.7。

4.2.4.6 应变传感性能测试

测试方法参考 3.2.4.8。

4.3 结果与讨论

4.3.1 PVA@PDES 离子凝胶纤维的制备

为解决传统模板法制备离子凝胶纤维效率低，不利于工业化生产等问题。在这项工作中，基于湿法纺丝高可控性、连续化等特点，通过同轴湿法纺丝与原位聚合技术相结合的策略，制备了具有大拉伸性和低电导率变化的导电离子凝胶纤维：（1）形成互穿聚合物网络为内核的应变不敏感导电离子凝胶；（2）利用同轴湿纺技术，构建可拉伸螺旋结构离子凝胶纤维。如图 4-2，先将 PVA/DMSO 溶液作为鞘层溶液从外部针头挤出到无水乙醇凝固浴中，等形成一段 PVA 纤维后，将混合的 AA/ChCl-PDES、奶粉及金属盐离子作为芯层溶液从内部针头挤出，同时照射紫外光。在紫外光照射下，AA/ChCl-PDES 发生自由基聚合，形成凝胶纤维。其中 ChCl 的羟基可与 PAA 分子链形成多重氢键相互作用，赋予离子凝胶纤维较高的力学性能。此外，牛奶蛋白的氨基、羧基，一方面可以作为 HBD，提高 AA/ChCl PDES 的稳定性，另一方面也可与 PAA 分子链形成氢键相互作用，进而提高纤维的力学性能。通过直接添加金属盐离子（ Eu^{3+} ， Tb^{3+} ， Li^{+} ）制备离

子凝胶纤维，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维中的羧基、氨基与这些离子配位，增强纤维的力学性能。由于芯、鞘层不同的固化速度，当芯层溶液固化形成凝胶时，材料产生不对称收缩，引发螺旋或弯曲结构，类似植物卷须的螺旋驱动^[137]。

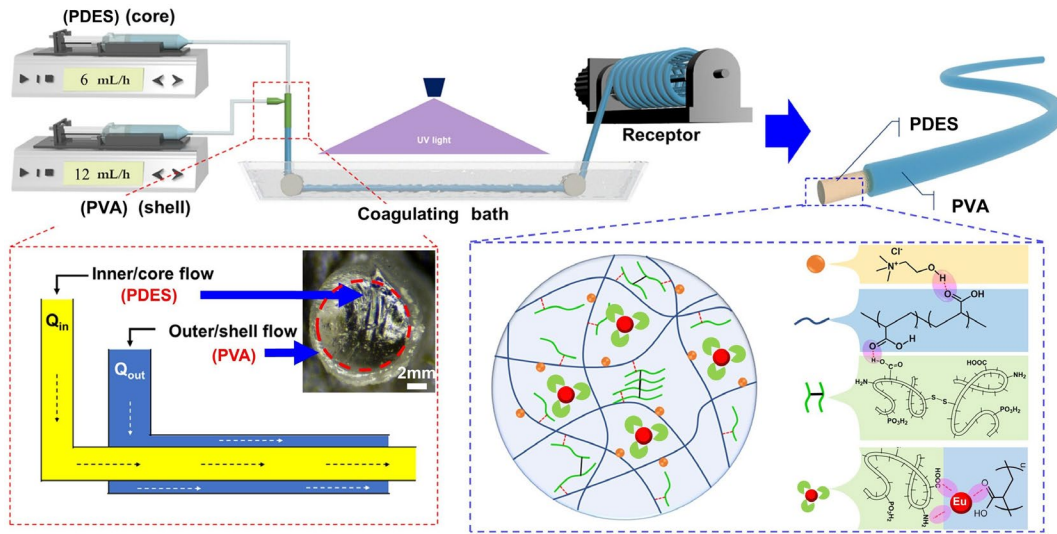


图4-2 同轴湿法纺丝制备 PVA@PDES 纤维示意图

Fig. 4-2 The schematic diagram of PVA@PDES fiber prepared by coaxial wet spinning

4.3.2 PVA@PDES 离子凝胶纤维化学结构表征

为了阐明配体和金属盐离子之间的配位，进行了傅立叶变换红外测试。如图 4-3 所示，与未添加金属盐的离子凝胶纤维相比，PDES-Li 的 -NH_2 吸收峰从 3419 cm^{-1} 移动到 3362 cm^{-1} ；PDES-Eu 的 -NH_2 吸收峰从 3419 cm^{-1} 移动到 3340 cm^{-1} ；此外，PDES-Tb 的 -NH_2 吸收峰从 3419 cm^{-1} 移动到 3336 cm^{-1} 。同样， -COOH 吸收峰从 1667 cm^{-1} 移动到 1654 cm^{-1} 。 -NH_2 和 -COOH 的变化有力地证实了酰胺基和羧基都参与了与金属盐元素离子的配位^[138]。

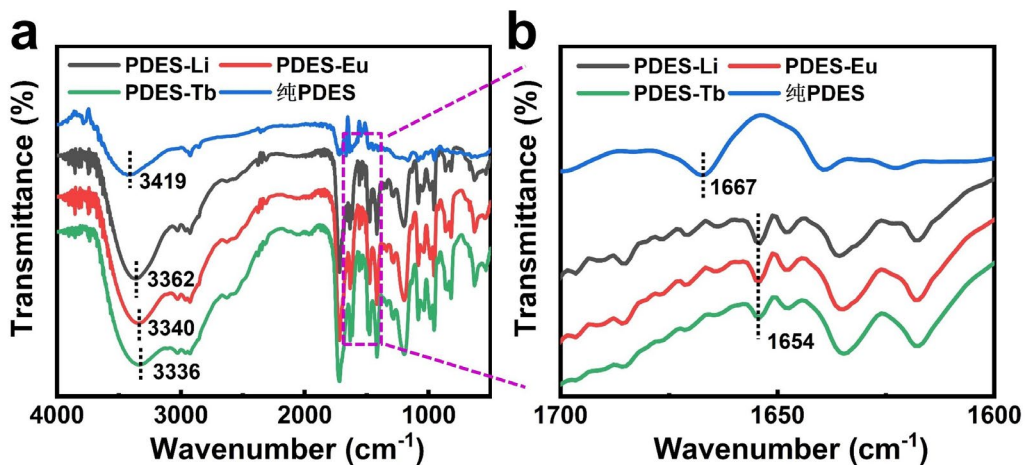


图4-3 离子凝胶的红外光谱

Fig. 4-3 Infrared spectra of ionogel

如图 4-4 a 所示，不同金属盐的 PVA@PDES 离子凝胶纤维的前体溶液表现出明显的剪切稀化行为。如图 4-4 b, c 所示，为前驱体溶液的流变行为，振幅扫描揭示了前驱体溶液是粘弹性流体，因为在整个应变扫描范围内，损耗模量 (G'') 明显高于储能模量

(G')。频率扫描指示前体溶液的非交联结构，因为在整个频率范围内 G'' 高于 G' 。

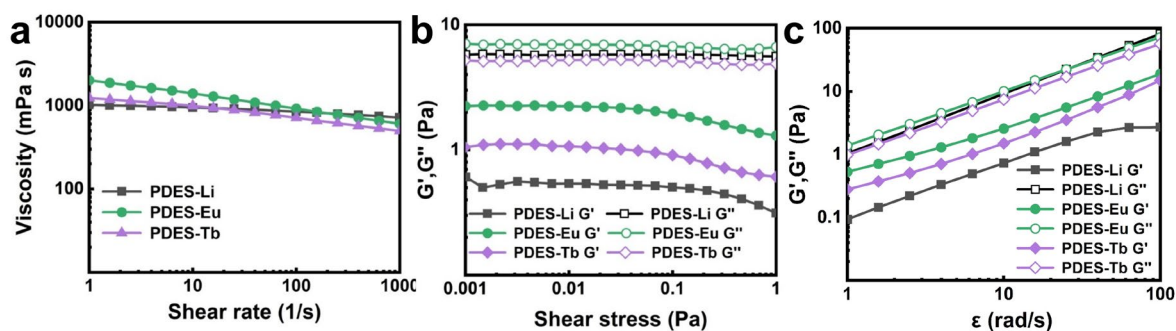


图4-4 a) 不同金属盐离子前驱体溶液的粘度随剪切速率的变化; 储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随 b) 剪切应力 c) 频率的变化

Fig.4-4 a) The viscosity of different metal salt ion precursor solution changes with the shear rate; the change of storage modulus (G') and loss modulus (G'') with b) shear stress c) frequency

4.3.3 PVA@PDES 离子凝胶纤维形貌表征

将离子凝胶纤维置于去离子水中，溶胀一天，以去除未反应的溶剂，然后冷冻干燥两天。结束后取出样品，喷金后拍摄纤维的表面和截面。

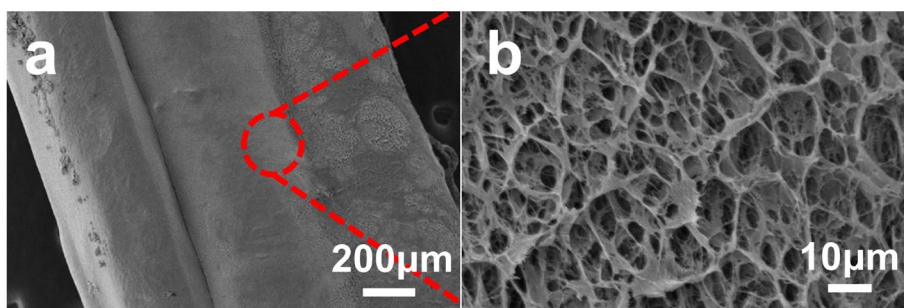


图4-5 PVA@PDES 纤维表面 (PVA) 电镜图片

Fig. 4-5 PVA@PDES fiber surface (PVA) electron microscopy images

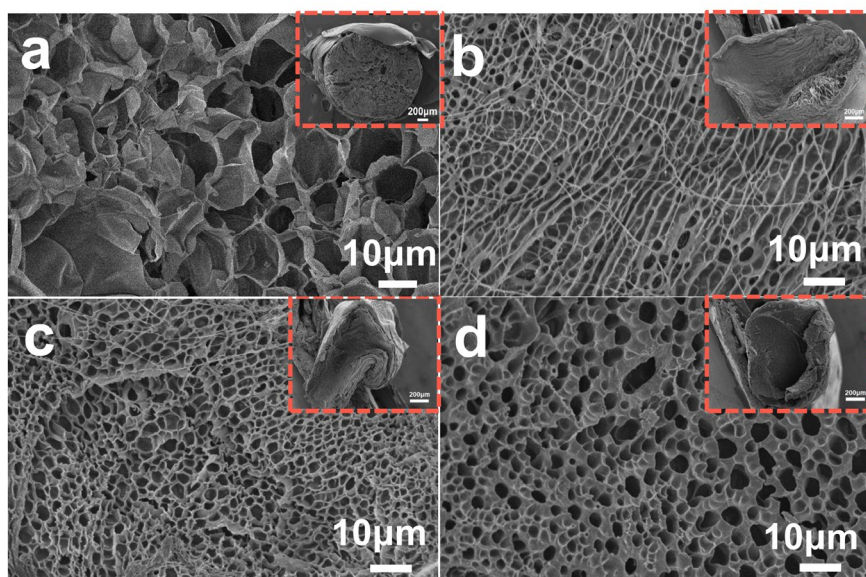


图4-6 PVA@PDES 离子凝胶纤维电镜: a) PVA@PDES (未添加金属盐); b) PVA@PDES-Tb; c) PVA@PDES-Eu; d) PVA@PDES-Li (其中小图标尺为 200 μm)

Fig. 4-6 PVA@PDES ionogel fiber electron microscope: a) PVA @ PDES (without metal salt); b) PVA@PDES-Tb; c) PVA @ PDES-Eu; d) PVA@PDES-Li (The small scale is 200 μm)

如图 4-5 为芯鞘结构凝胶纤维表面 SEM 图片，由于 PVA 可以溶于水，冷冻干燥后

表面显示出疏松多孔的结构^[139]。图 4-6 显示了未添加金属盐和添加金属盐的离子凝胶纤维截面。如图 4-6 b, c, d 所示, 加入不同金属盐后, 纤维截面都表现出多孔构型, 然而其孔径均小于未添加金属盐的凝胶的孔径 (图 4-6 a), 这也表现出更高的孔隙率。未添加金属盐的离子凝胶的平均孔径为 12.28 μm , 而 PDES-Li、PDES-Eu 和 PDES-Tb-凝胶纤维的平均孔径分别为 3.69、3.20 和 3.14 μm 。此外, 与未添加金属盐的离子凝胶纤维相比, 金属盐元素掺杂的离子凝胶纤维表现出更均匀的孔径。这表明金属盐离子与 AA/ChCl PDES 及牛奶中高含量的蛋白质 (如酪蛋白和乳清蛋白) 之间的额外配位导致更均匀的微孔结构, 这反过来显著改善其机械性能。

4.3.4 PVA@PDES 离子凝胶纤维的力学性能

力学性能极大地影响了离子凝胶纤维在各种外力下的实际应用。将鞘层流速固定在 12 mL/h, 通过改变芯层溶液的流速, 获得了具有不同螺旋大小结构的芯鞘离子凝胶纤维 (图 4-7 a)。通过观察发现, 芯层与鞘层流速比越小, 纤维越细, 且螺旋结构越明显。这可能是因为当芯鞘层流速比降低 (如从 1 降至 0.5) 时, 鞘层包裹芯层的“紧密度”增加。鞘层 (PVA/DMSO) 在乙醇中快速凝固收缩, 鞘层的优先收缩对芯层施加单侧压缩应力, 当芯层流速越低, 芯层流体惯性越小, 应力释放更依赖螺旋扭曲而非轴向拉伸, 从而螺旋曲率增大。另外, 总流量 (鞘层流速+芯层流速) 随芯层流速降低而减少, 在相同牵伸速度下, 纤维被拉伸更剧烈, 从而使直径减小。直径减小导致比表面积增大, 凝固浴 (无水乙醇) 渗透速率加快, 鞘层 PVA 网络更致密, 进一步限制芯层膨胀, 放大非对称收缩。该螺旋纤维能够轻松提起重物 (图 4-7 b), 表明其具有良好的强度和韧性。

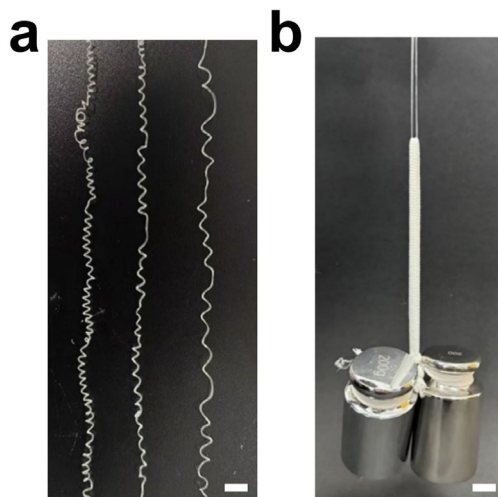


图4-7 a) 不同芯速下离子凝胶纤维的光学照片 (从左到右芯速依次是 6 mL/h, 10 mL/h, 12 mL/h); b) 挂 400 g 重物照片 (图中小标尺为 1cm)

Fig. 4-7 a) Optical photographs of ionogel fibers at different core speeds (6 mL/h, 10 mL/h, 12 mL/h from left to right); b) Hanging 400 g weight photos (The scale in the figure is 1cm)

对不同流速比的纤维进行力学性能研究。如图 4-8 所示, 当芯层流速为 6 mL/h 时, 纤维断裂强度与断裂伸长率分别是 6.09 MPa、2290%; 随着芯层流速提高至 12 mL/h 时, 其断裂强度下降至 4.08 MPa, 断裂伸长率为 1978%。这可能是因为当芯层流速较低时, 同一纺丝位点的芯层溶液在紫外照射区域内停留时间更长, 交联反应更充分, 交联密度增加, 使 PDES 芯层模量提高, 与致密鞘层协同增强纤维整体强度, 从而影响最终力学

性能。综合芯层占比与纤维力学性能，选择芯速 6 mL/h 的样品进行后续测试。

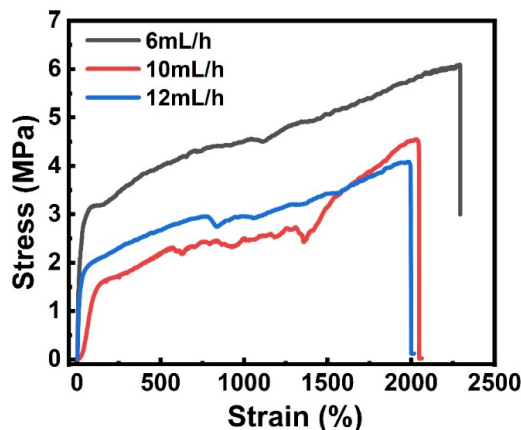


图4-8 不同芯速下离子凝胶纤维的应力应变曲线

Fig. 4-8 The stress-strain curves of ionogel fibers at different core speeds

另外研究了金属盐离子与配体结合对离子凝胶纤维机械性能的影响，如图 4-9 所示。含有金属盐元素的凝胶纤维的断裂伸长率、拉伸强度和韧性均高于不含金属盐元素的芯鞘结构凝胶纤维，这与扫描电镜相符。其中 PVA@PDES-Li 凝胶纤维力学性能最佳，后续选择含 Li 元素的 PVA@PDES 凝胶纤维进行实验。为进一步评估离子凝胶纤维的物理特性，我们通过连续循环加载-卸载拉伸试验，测试了纤维的抗疲劳性能，如图 4-10 所示，纤维在不同应变下进行连续循环拉伸，显示其良好的抗疲劳性。

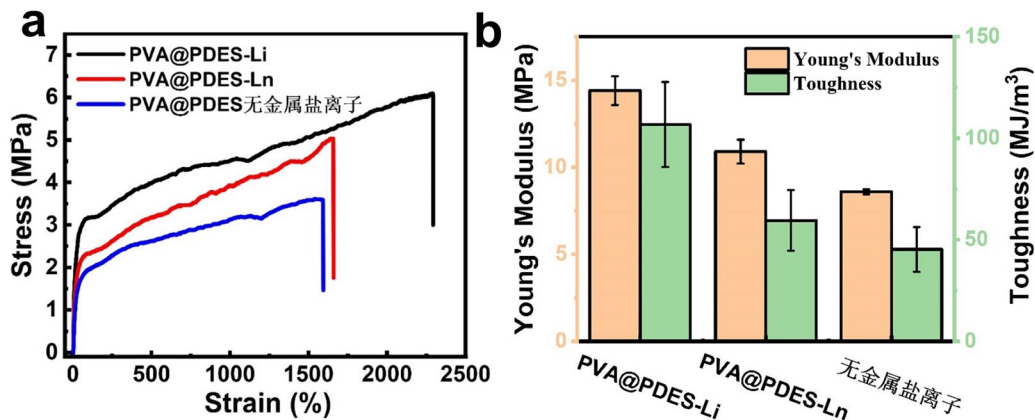


图4-9 a) 含不同金属盐的离子纤维应力-应变曲线; b) 对应的杨氏模量和韧性

Fig. 4-9 a) The stress-strain curves of ionic fibers containing different metal salts; b) The corresponding Young's modulus and toughness

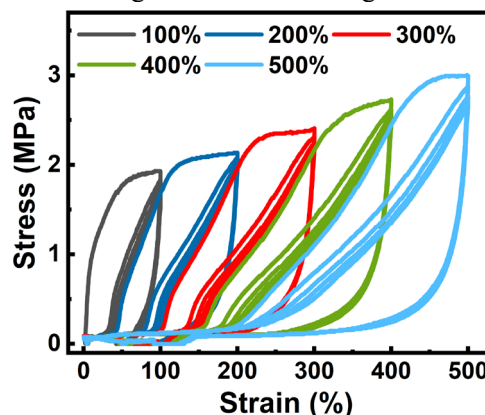


图4-10 离子凝胶纤维的加载-卸载循环曲线

Fig. 4-10 loading-unloading cycle curves of ionogel fibers

4.3.5 PVA@PDES 离子凝胶纤维的导电性能

为验证 PVA@PDES 离子凝胶纤维源自金属盐离子和大量 ChCl 的优异离子导电性能。将含有金属盐离子的 PVA@PDES 离子凝胶纤维连接到包含 5 mW 发光二极管的完整电路中（图 4-11）。结果发现，随着应变的增加，灯泡的亮度稍微降低。该结果证明，牛奶蛋白复合离子凝胶纤维具有优异的应变不敏感性。同时通过测量 PVA@PDES 离子凝胶纤维在不同伸长应变下的相对电阻变化，获得 $\Delta R/R_0$ 对 ε 曲线，如图 4-12 所示。可以看出即使在 150% 应变的大伸长率下，PVA@PDES 离子凝胶纤维也表现出低于 100% 的 $\Delta R/R_0$ 值，这归因于 PVA@PDES 离子凝胶纤维的本征导电性保持特性^[140]。PVA@PDES 离子凝胶纤维在伸长过程中表现出较小的 $\Delta R/R_0$ 变化，表明其应变不敏感性较高。



图4-11 LED 灯泡亮度随离子凝胶纤维拉伸变化的光学照片

Fig. 4-11 Optical photos of LED light bulb brightness changing with ionogel fiber stretching

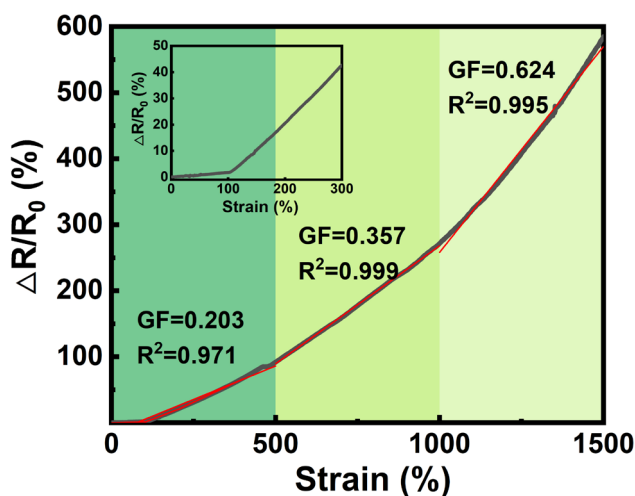


图4-12 PVA@PDES 离子凝胶纤维的 GF 值

Fig. 4-12 GF value of PVA @ PDES ionogel fiber

如图 4-13 所示，研究了不同拉伸速率下纤维电阻的相对变化率。在 20-200 mm/min 的不同测试速度下，离子凝胶纤维表现出稳定变化的 $\Delta R/R_0$ 。此外，图 4-14 为不同应变下纤维电阻的相对变化率。离子凝胶纤维在 5%-400% 应变范围内，也表现出较稳定变化的 $\Delta R/R_0$ ；在应变为 5% 时， $\Delta R/R_0$ 为 6.5%；应变为 400% 时， $\Delta R/R_0$ 可达 390%。随着伸长率的增加，PVA@PDES 表现出明显的电阻变化，这在固定拉伸应变下是可再现且可靠的。这些结果表明 PVA@PDES 在用作大拉伸的应变传感器时具有优异的响应稳定性和宽应变范围的传感能力。

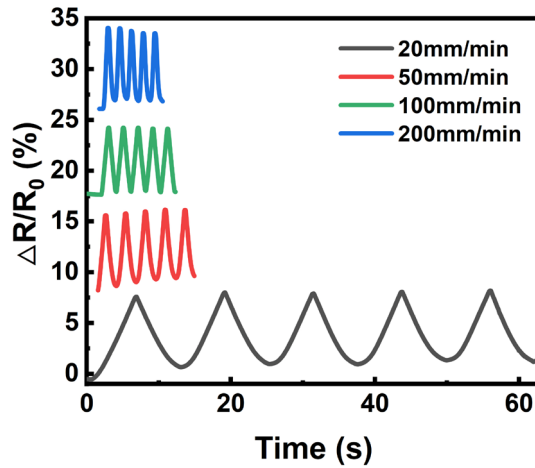


图4-13 PVA@PDES 离子凝胶纤维在不同拉伸速度 $\Delta R/R_0$ 值
Fig. 4-13 $\Delta R/R_0$ values of PVA@PDES ionogel fibers at different tensile speeds

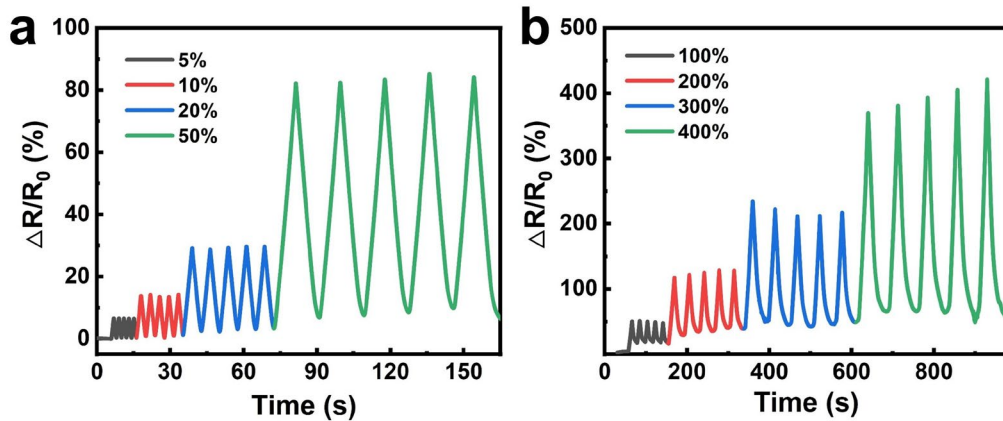


图4-14 PVA@PDES 离子凝胶纤维在不同应变下的 $\Delta R/R_0$ 值: a) 5-50%应变; b) 100-400%应变
Fig. 4-14 $\Delta R/R_0$ values of PVA @ PDES ionogel fibers under different strains: a) 5-50 % strain; b) 100-400 % strain

如图 4-15 为 PVA@PDES 离子凝胶纤维的多次循环传感拉伸应变，没有观察到电信号的显著衰减，这证明了离子凝胶纤维的稳定性。然而，在重复拉伸过程中，网络结构受到损害，导致离子凝胶纤维传感器的恢复能力降低和不可逆伸长。结果，电阻变化曲线随着时间逐渐增大。

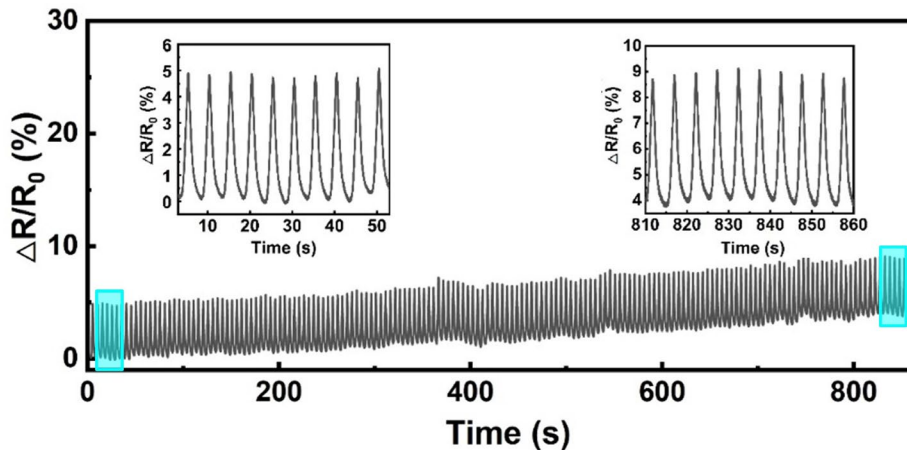


图4-15 PVA@PDES 离子凝胶纤维在 200 次循环拉伸过程中 $\Delta R/R_0$ 的变化
Fig.4-15 The change of $\Delta R/R_0$ of PVA@PDES ionogel fiber during 200 cycles of stretching.

4.3.6 PVA@PDES 离子凝胶纤维的传感应用

PVA@PDES 离子凝胶传感器表现出高强度、拉伸性、宽应变范围和卓越的耐用性，使其成为用于复杂人体运动检测的理想可穿戴电子设备。离子凝胶纤维传感器精确捕捉了不同关节的重复运动，包括手指、手腕、肘部、脚踝和膝盖，将这些运动信号转换为相应的电信号（图 4-16）。离子凝胶纤维在大应变和小应变下均表现出良好的应变传感性能和传感稳定性；关节屈曲增加了纤维的应变幅值，导致信号强度增加；关节释放后信号强度降低。离子凝胶纤维应变传感器足够灵敏，可以检测微小的变形，例如手指弯曲。每次运动的相对阻力变化的峰值在连续运动中保持稳定，表现出良好的应变传感性能和传感稳定性，极大地扩展了 PVA@PDES 离子凝胶纤维的应用前景。

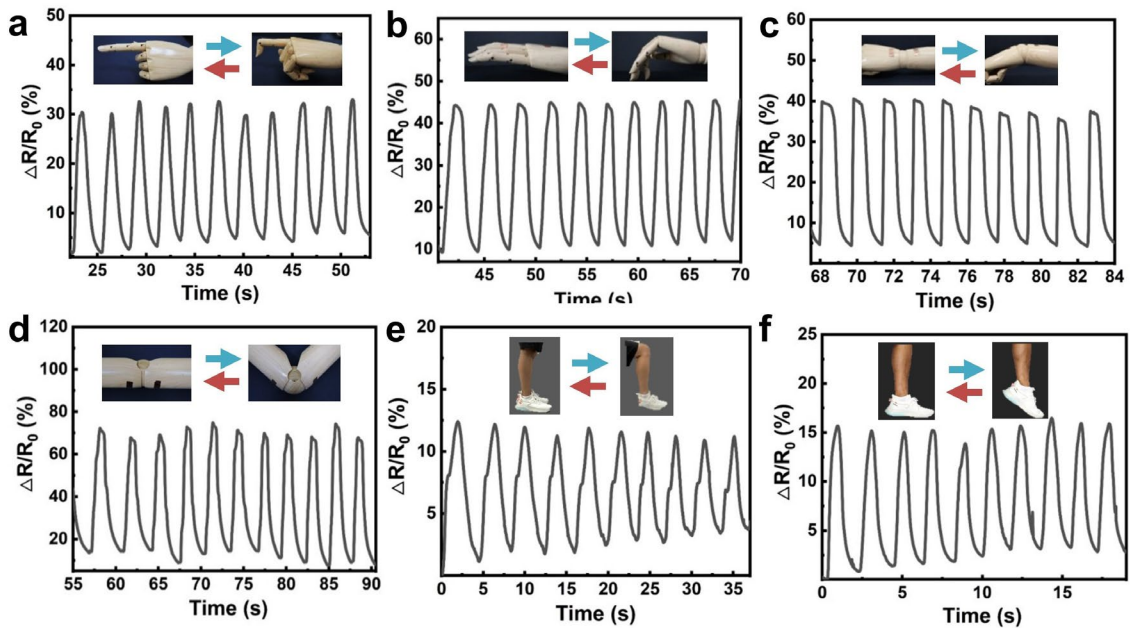


图4-16 PVA@PDES 凝胶纤维作为人体运动传感器来监测关节运动：a) 手指，b) 手掌指关节，c) 手腕，d) 手肘，e) 膝盖，f) 脚踝

Fig. 4-16 PVA @ PDES hydrogel fibers are used as human motion sensors to monitor joint motion: a) fingers, b) palm-phalangeal joints, c) wrists, d) elbows, e) knees, f) ankles

4.4 本章小结

本章基于同轴湿法纺丝技术，制备了一种具有螺旋结构的 PVA@PDES 芯鞘离子凝胶纤维，实现离子凝胶纤维的高效、可控和连续化制备。纤维内层由 AA/ChCl PDES、奶粉和金属盐（硝酸铊、硝酸铯、氯化锂）通过原位聚合形成互穿聚合物网络的应变不敏感导电离子凝胶组成，外层由 PVA 溶于 DMSO 组成，无水乙醇作为凝固浴。得益于 PVA 的高力学性能和芯鞘之间的优异界面，制备的 PVA@PDES 纤维表现出优异的拉伸强度，主要结论如下：

(1) 基于同轴湿纺技术的动态凝固与光交联协同机制，开发了螺旋结构离子凝胶纤维的连续制备工艺。通过调控芯鞘层流速比，可调控纤维直径和螺旋曲率，为功能化纤维的规模化生产提供了思路。

(2) 鞘层 PVA 的高交联致密网络与芯层 PDES 的互穿聚合物网络通过氢键协同 (PVA 羟基与 PDES 羧基)，使芯鞘界面结合的更紧密，实现纤维力学性能增强；同时

芯层中的金属盐离子与羧基、氨基等离子配位,进一步增强纤维力学性能。纤维断裂强度与断裂伸长率分别是 6.09 MPa、2290%。

(3) PVA@PDES 离子凝胶纤维因其优秀的力学性能及传感性能,可用作监测人体运动信号的应变传感器,在可穿戴传感设备中具有应用潜力。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本课题开展了利用天然蛋白质（羽毛角蛋白、牛奶蛋白）和离子液体/深共晶溶剂制备生物基离子凝胶纤维，分析了蛋白增强离子凝胶纤维的机理，制备具有优秀力学性能的蛋白复合离子凝胶纤维；为实现蛋白复合离子凝胶纤维的产业化应用，选择同轴湿法纺丝技术，提供螺旋结构蛋白复合芯鞘离子凝胶纤维连续化生产方案，开发可宏量生产的蛋白复合离子凝胶纤维。具体研究结论如下：

（1）在本课题前期研究聚（甲基丙烯酸-N-异丙基丙烯酰胺）离子液体基离子凝胶纤维的基础上，通过在离子液体中随机共聚两种具有不同溶解度的单体，获得坚韧且可拉伸的离子凝胶纤维。采用紫外共聚法，选择丙烯酸与 N-异丙基丙烯酰胺，引入羽毛角蛋白，合成羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维。离子液体溶解羽毛角蛋白后形成的多肽分子，其中氨基和羧基能够与聚丙烯酸分子链形成氢键桥联作用，丰富了聚合物网络中的氢键种类，促使离子凝胶纤维在高倍拉伸条件下仍然能够保持良好的力学性能。结果表明，当羽毛角蛋白含量为 10 wt% 时，离子凝胶纤维在表现出高断裂强度（11.1 MPa）、韧性（ 61.0 MJ m^{-3} ）、杨氏模量（18.6 MPa），同时具有高拉伸性（806%断裂伸长率）并具有耐极端温度性（-60 °C 至 60 °C）。

（2）针对上述离子液体基离子凝胶纤维成本高、毒性高等问题，以绿色、环保的甲基丙烯酸和氯化胆碱制备的可聚合深共晶溶剂（PDES）作为底物，并引入天然牛奶作为增强材料。一方面牛奶内部的蛋白质可以与 PDES 分子链形成强氢键相互作用，赋予纤维出色的拉伸强度（7.52 MPa），另一方面，牛奶中的脂肪可以提高 PDES 网络的流动性，赋予纤维优良的柔韧性。同时，牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维在极端环境（-60 至 60 °C）下也表现出非凡的稳定性和在高湿度下的自愈合性能。基于该牛奶蛋白复合离子凝胶纤维的应变传感器，可以用来监测人体运动信号。

（3）针对上述牛奶蛋白复合 PDES 离子凝胶纤维无法进行连续化生产、亲肤性较差等问题，设计并构筑了在丙烯酸/氯化胆碱 PDES 体系中以金属盐离子协同增强的离子凝胶纤维，并采用同轴湿法纺丝法技术，引入聚乙烯醇作为鞘层，成功构建芯鞘结构离子凝胶（PVA@PDES）纤维。由于在离子凝胶体系中引入金属盐离子（ Eu^{3+} ， Tb^{3+} ， Li^{+} ），可与 PDES 及蛋白质中的氨基、羧基产生螯合作用，形成氢键相互作用，从而增强离子凝胶纤维力学性能（断裂强度 6.09 MPa、断裂伸长率 2290%）。基于该芯鞘结构离子凝胶纤维的应变传感器，可以用来监测人体运动信号。基于芯鞘结构离子凝胶的高稳定性和安全性，其在柔性可穿戴电子设备领域具有潜在应用价值。

5.2 展望

基于此，本课题提出以天然蛋白质为原料，分析了羽毛角蛋白/牛奶蛋白在 IL/PDES

中的溶解现象以及增强离子凝胶纤维的机理，通过 UV 光聚合法制备了一系列的蛋白复合离子凝胶纤维，对其形貌、力学性能、自愈合性能、环境稳定性、传感性能进行了分析，为蛋白复合离子凝胶纤维在智能纺织品领域的应用和产业化应用打下基础。但是由于时间有限，仍有一些工作需要深入研究，具体如下：

（1）本课题建立的羽毛角蛋白/牛奶蛋白复合离子凝胶纤维制备体系，为天然蛋白基凝胶纤维材料开发提供了研究策略。未来可扩展应用于其他蛋白质离子凝胶纤维的研究，如大豆蛋白、丝素蛋白、胶原蛋白等。

（2）本课题通过两种方法研究得到了离子凝胶纤维，但在自愈合性能、导电性能等方面仍有不足，后续继续探究同轴湿法纺丝参数对 PVA@PDES 纤维结构与性能的影响；或通过新的方法，如微流控等，进行更精细的调控，提高纤维各项性能，进一步推进其产业化应用。

参考文献

- [1] Pan L, Wang F, Cheng Y, et al. A supertough electro-tendon based on spider silk composites[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1332.
- [2] Jeon J Y, Park S J, Ha T J. Wearable nitrogen oxide gas sensors based on hydrophobic polymerized ionogels for the detection of biomarkers in exhaled breath[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 360: 131672.
- [3] Guan Q F, Han Z M, Zhu Y B, et al. Bio-inspired lotus-fiber-like spiral hydrogel bacterial cellulose fibers[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(2): 952-958.
- [4] Dong K, Peng X, Cheng R, et al. Advances in high-performance autonomous energy and self-powered sensing textiles with novel 3D fabric structures[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2109355.
- [5] Shi X, Zuo Y, Zhai P, et al. Large-area display textiles integrated with functional systems[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 240-245.
- [6] Liu X, Hu Y, Wang Q, et al. Top-down approach making anisotropic, stable and flexible wood-based ionogels for wearable sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150472.
- [7] Sang C, Wang S, Jin X, et al. Nanocellulose-mediated conductive hydrogels with NIR photoresponse and fatigue resistance for multifunctional wearable sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 333: 121947.
- [8] Dong M, Liu W, Dai C F, et al. Photo-steered rapid and multimodal locomotion of 3D-printed tough hydrogel robots[J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(9): 2143-2152.
- [9] Duan X, Yu J, Zhu Y, et al. Large-scale spinning approach to engineering knittable hydrogel fiber for soft robots[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14929-14938.
- [10] Zhang K, Shi X, Jiang H, et al. Design and fabrication of wearable electronic textiles using twisted fiber-based threads[J]. *Nature Protocols*, 2024, 19(5): 1557-1589.
- [11] Lu Y, Zhang H, Zhao Y, et al. Robust fiber-shaped flexible temperature sensors for safety monitoring with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2310613.
- [12] Kim K, Jung M, Kim B, et al. Low-voltage, high-sensitivity and high-reliability bimodal sensor array with fully inkjet-printed flexible conducting electrode for low power consumption electronic skin[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 301-307.
- [13] Lei Z, Wu P. Adaptable polyionic elastomers with multiple sensations and entropy-driven actuations for prosthetic skins and neuromuscular systems[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(3): 538-545.
- [14] Fan X, Liu S, Jia Z, et al. Ionogels: recent advances in design, material properties and emerging biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(7): 2497-2527.
- [15] Wu F, Ren Y, Lv W, et al. Generating dual structurally and functionally skin-mimicking hydrogels by crosslinking cell-membrane compartments[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 802.

- [16] Chen S, Wu Z, Chu C, et al. Biodegradable elastomers and gels for elastic electronics[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(13): 2105146.
- [17] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1155-1158.
- [18] Xu X, Jerca V V, Hoogenboom R. Bioinspired double network hydrogels: from covalent double network hydrogels via hybrid double network hydrogels to physical double network hydrogels [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(4): 1173-1188.
- [19] Fu C, Shen L, Liu L, et al. Hydrogel with robust adhesion in various liquid environments by electrostatic-induced hydrophilic and hydrophobic polymer chains migration and rearrangement [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): 2211237.
- [20] Tan S, Wang C, Yang B, et al. Unbreakable hydrogels with self-recoverable 10200% stretchability[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(40): 2206904.
- [21] Hou X, Huang B, Zhou L, et al. An amphiphilic entangled network design towards ultratough hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(28): 2301532.
- [22] Tang N, Jiang Y, Wei K, et al. Evolutionary reinforcement of polymer networks: a stepwise-enhanced strategy for ultra-robust eutectogels[J]. *Advanced Materials*, 2023(6): 2309576.
- [23] Li R.a., Zhang K., Chen G., et al. Stiff, self-healable, transparent polymers with synergetic hydrogen bonding interactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(13): 5189-5196
- [24] Zhao K., Zhang K., Li R.a., et al. A very mechanically strong and stretchable liquid free double-network ionic conductor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(41): 23714-23721.
- [25] Zhao L, Xu T, Wang B, et al. Continuous fabrication of robust ionogel fibers for ultrastable sensors via dynamic reactive spinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455(P2): 140796.
- [26] Watanabe M, Thomas M L, Zhang S, et al. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10): 7190-7239.
- [27] Yang X, Lv S, Li T, et al. Dual thermo-responsive and strain-responsive ionogels for smart windows and temperature/motion monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(17): 20083-20092.
- [28] Liu X, Wu D, Wang H, et al. Self-recovering tough gel electrolyte with adjustable supercapacitor performance[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(25): 4370-4375.
- [29] Zhao K, Song H, Duan X, et al. Novel chemical cross-linked ionogel based on acrylate terminated hyperbranched polymer with superior ionic conductivity for high performance lithium-ion batteries[J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 444.
- [30] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/ureamixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003, (1): 70-71.
- [31] Emma L S, Andrew P A, Karl S R. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [32] Florindo C, Oliveira F S, Rebelo L P N, et al. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids[J]. *ACS*

- Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(10): 2416-2425.
- [33] Ashworth C R, Matthews R P, Welton T, et al. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(27): 18145-18160.
- [34] 颜明凯. 氯化胆碱基低共熔溶剂中构筑离子凝胶及其在传感器中的应用[D]. 南京: 南京林业大学, 2022.
- [35] Hua Z, Chen G, Zhao K, et al. A repeatable self-adhesive liquid-free double-network ionic conductor with tunable multifunctionality[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(19): 22418-22425.
- [36] Zhang K, Li R, Chen G, et al. Self-adhesive dry ionic conductors based on supramolecular deep eutectic polymers[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(8): 3736-3743.
- [37] Li R, Chen G X, He M H, et al. Patternable transparent and conductive elastomers towards flexible tactile/strain sensors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(33): 8475-8481.
- [38] Zhang K, Li R, Chen G, et al. Polymerizable deep eutectic solvent-based mechanically strong and ultra-stretchable conductive elastomers for detecting human motions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(8): 4890-4897.
- [39] Sun X, Zhu Y, Zhu J, et al. Tough and ultrastretchable liquid-free ion conductor strengthened by deep eutectic solvent hydrolyzed cellulose microfibers[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(29): 2202533.
- [40] Wang M, Lai Z, Jin X, et al. Multifunctional liquid-free ionic conductive elastomer fabricated by liquid metal induced polymerization[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(32): 2101957.
- [41] Quan Q, Fan C, Pan N, et al. Tough and stretchable phenolic-reinforced double network deep eutectic solvent gels for multifunctional sensors with environmental adaptability[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(36): 2303381.
- [42] Chen K, Ying Q, Hao X, et al. Elastic and stretchable double network hydrogel as printable ink for high-resolution fabrication of ionic skin[J]. International Journal of Bioprinting, 2021, 7(3): 377.
- [43] 夏俊. 聚丙烯酰胺基离子导电凝胶纤维的制备及其传感性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [44] Zheng A, Wan K, Huang Y, et al. Constructing anisotropic conductive networks inside hollow elastic fiber with high sensitivity and wide-range linearity by cryo-spun drying strategy[J]. Advanced Fiber Materials, 2024, 6(6): 1-12.
- [45] Chen G, Wang G, Tan X, et al. Integrated dynamic wet spinning of core-sheath hydrogel fibers for optical-to-brain/tissue communications[J]. National Science Review, 2021, 8(9): 88-99.
- [46] Lu H, Zhang Y, Zhu M, et al. Intelligent perceptual textiles based on ionic-conductive and strong silk fibers[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 3289-3289.
- [47] Sun L, Huang H, Zhang L, et al. Spider-silk-inspired tough, self-healing, and melt-spinnable ionogels[J]. Advanced Science, 2023, 11(3): 2305697.

- [48] Tan H, Sun L, Huang H, et al. Continuous melt spinning of adaptable covalently cross-linked self-healing ionogel fibers for multi-functional ionotronics[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): 2310020.
- [49] Wu Q, Xu Y, Han S, et al. A liquid-free conducting ionoelastomer for 3D printable multifunctional self-healing electronic skin with tactile sensing capabilities[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(9): 3610-3621.
- [50] Vorobiov V K, Sokolova M P, Bobrova N V, et al. Rheological properties and 3D-printability of cellulose nanocrystals/deep eutectic solvent electroactive ion gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 290: 119475-119475.
- [51] Liu Y, Zhao C, Xiong Y, et al. Versatile ion-gel fibrous membrane for energy-harvesting iontronic skin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(37): 2303723.
- [52] Wang H, Jin Y, Chen Y, et al. Multifunctional hybrid sponge for in situ postoperative management to inhibit tumor recurrence[J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(11): 4066-4075.
- [53] Wang X, Chen G, Cai L, et al. Weavable transparent conductive fibers with harsh environment tolerance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 8952-8959.
- [54] Li M, Jing R, Jia K, et al. Organic/inorganic hybrid ionogel fiber with synergistically enhanced mechanical and ionic thermoelectric performances[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(8): 2415856.
- [55] 时英坤,王栋,武培怡,等. 提拉纺丝制备弹性离子液体凝胶纤维[J]. *高分子学报*, 2024, 55(05): 573-581.
- [56] Seo D G, Moon H C. Mechanically robust, highly ionic conductive gels based on random copolymers for bending durable electrochemical devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706948.
- [57] Yiming B, Han Y, Han Z, et al. A mechanically robust and versatile liquid-free ionic conductive elastomer[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2006111.
- [58] Song X, Ji J, Zhou N, et al. Stretchable conductive fibers: design, properties and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 144: 101288.
- [59] Fakharuddin A, Li H, Di Giacomo F, et al. Fiber-shaped electronic devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(34): 2101443.
- [60] Pan Z, Yang J, Zhang Q, et al. All-solid-state fiber supercapacitors with ultrahigh volumetric energy density and outstanding flexibility[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802753.
- [61] Li M, Xu H, Luo M, et al. Wearable ionogel fiber-based ionic thermoelectric device for low-grade human body heat harvesting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149784.
- [62] Ren M, Xu P, Zhou Y, et al. Stepwise artificial yarn muscles with energy-free catch states driven by aluminum-ion insertion[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 15850-15861.
- [63] Zhao L, Wang B, Mao Z, et al. Nonvolatile, stretchable and adhesive ionogel fiber sensor designed for extreme environments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133500.
- [64] Xu X, Zhao Y, Liu Y. Wearable electronics based on stretchable organic semiconductors[J]. *Small*, 2023, 19(20): 2206309.

- [65] Gong J P. Why are double network hydrogels so tough?[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2583-2590.
- [66] Corkhill P H, Trevett A S, Tighe B J. The potential of hydrogels as synthetic articular cartilage[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 1990, 204(3): 147-155.
- [67] Sato K, Nakajima T, Hisamatsu T, et al. Phase-separation-induced anomalous stiffening, toughening, and self-healing of polyacrylamide gels[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2015, 27(43): 6990-6998.
- [68] 铁建飞. 离子凝胶结构设计及其传感性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2024.
- [69] Zhao Y, Wang F, Liu J, et al. Underwater self-healing and recyclable ionogel sensor for physiological signal monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023, 15(23): 28664-28674.
- [70] Yang L, Sun L, Huang H, et al. Mechanically robust and room temperature self-healing ionogel based on ionic liquid inhibited reversible reaction of disulfide bonds[J]. *Advanced Science*. 2023, 10(20): 2207527.
- [71] Wang M, Zhang P, Shamsi M, et al. Tough and stretchable ionogels by in situ phase separation[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(3): 359-365.
- [72] Liu X, Wen Z, Wu D, et al. Tough BMIMCl-based ionogels exhibiting excellent and adjustable performance in high-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11569-11573.
- [73] Cao Z, Liu H, Jiang L. Hydrogen-bonding-driven tough ionogels containing spiropyran-functionalized ionic liquids[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(6): 2359-2365.
- [74] Yu R, Wu L, Yang Z, et al. Dynamic liquid metal-microfiber interlocking enables highly conductive and strain-insensitive metastructured fibers for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(6): 2415268.
- [75] Deng P, Li X, Wang Y, et al. Highly stretchable ionic and electronic conductive fabric[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(1): 198-208.
- [76] Luo Z, Li W, Yan J, et al. Roles of ionic liquids in adjusting nature of ionogels: a mini review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(32): 2203988.
- [77] Sha Y, Yu T, Dong T, et al. In situ network electrolyte based on a functional polymerized ionic liquid with high conductivity toward lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(12): 14755-14765.
- [78] Ma M, Shang Y, Shen H, et al. Highly transparent conductive ionohydrogel for all-climate wireless human-motion sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(P1): 129865.
- [79] Ding Y, Zhang J, Chang L, et al. Preparation of high-performance ionogels with excellent transparency, good mechanical strength, and high conductivity[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1704253.
- [80] Ren J, Liu Y, Wang Z, et al. An anti-swellable hydrogel strain sensor for underwater motion detection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(13): 2107404.
- [81] Agieienko V, Buchner R. A comprehensive study of density, viscosity, and electrical conductivity of (choline chloride + glycerol) deep eutectic solvent and its mixtures with

- dimethyl sulfoxide[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 66(1): 780-792.
- [82] Du D, Kaneko T, Dong W, et al. Biomimetic spinning of strong and hyperstable eutectogel fibers for multifunctional iontronics[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7, 3202-3213.
- [83] Wen J, Zhou L, Ye T. Polymer ionogels and their application in flexible ionic devices[J]. *Smart Materials*, 2024, 5(2): e1253.
- [84] Luque G C, Picchio M L, Martins A P S, et al. 3D printable and biocompatible iongels for body sensor applications[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(8): 2100178.
- [85] Sun J, Lu G, Zhou J, et al. Robust physically linked double-network ionogel as a flexible bimodal sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14272-14279.
- [86] Dinh Le T S, An J, Huang Y, et al. Ultrasensitive anti-interference voice recognition by bio-inspired skin-attachable self-cleaning acoustic sensors[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13293-13303.
- [87] 王笑春. 功能性聚合低共熔溶剂纤维的制备及其在光电器件的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [88] Yuan H, Lei T, Qin Y, et al. Flexible electronic skins based on piezoelectric nanogenerators and piezotronics[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 84-90.
- [89] Yu Z, Wu P. Water-resistant ionogel electrode with tailorable mechanical properties for aquatic ambulatory physiological signal monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(51): 2107226.
- [90] Wu Q, McDowell M T, Qi Y. Effect of the electric double layer (EDL) in multicomponent electrolyte reduction and solid electrolyte interphase (SEI) formation in lithium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(4): 2473-2484.
- [91] Sharma S, Pradhan G B, Chhetry A, et al. Graphene-polymer nanocomposites electrode with ionic nanofibrous membrane for highly sensitive supercapacitive pressure sensor[J]. *Nano Today*, 2023, 48: 101698.
- [92] Chen J, Zhu G, Wang J, et al. Multifunctional iontronic sensor based on liquid metal-filled hollow ionogel fibers in detecting pressure, temperature, and proximity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(5): 7485-7495.
- [93] Chen W, Yan X. Progress in achieving high-performance piezoresistive and capacitive flexible pressure sensors: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 175-188.
- [94] Zhai S, Karahan H E, Wang C, et al. 1D supercapacitors for emerging electronics: current status and future directions[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1902387.
- [95] Fakharuddin A., Li H., Di Giacomo F., et al. Fiber-shaped electronic devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(34): 2101443.
- [96] Zhang K, Shi X, Jiang H, et al. Design and fabrication of wearable electronic textiles using twisted fiber-based threads[J]. *Nature Protocols*, 2024, 19(5): 1557-1589.
- [97] Pan Z., Zhong J., Zhang Q., et al. Ultrafast all-solid-state coaxial asymmetric fiber supercapacitors with a high volumetric energy density[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1702946.

- [98] Zhang Z, Sang M, Pan Y, et al. Ionic liquid-reinforced transparent, stretchable, conductive organic ionic gel with ultra-high sensory capability and ultra-robust impact-resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 154227.
- [99] Li Y, Zhang Z, Zhu L, et al. High performance PVC/[AMI]mNTF₂ ionic gel sensors for smart wearable applications[J]. Sensors and Actuators: A. Physical, 2024, 378: 115826-115826.
- [100] Franke-Whittle I H, Insam H. Treatment alternatives of slaughterhouse wastes, and their effect on the inactivation of different pathogens: a review[J]. Critical reviews in microbiology, 2013, 39(2): 139-151.
- [101] Feng Z, Hongxia C, Hua Y, et al. Waste feather keratin composited geopolymer hydrogels for improving plant water retention and N nutrients utilization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 682: 132925-132925.
- [102] Bu F, Yang H, Jiang S, et al. Enhanced polyvinyl alcohol ionic conductive hydrogel with feather keratin extracted via deep eutectic solvent for wearable strain sensor[J]. Polymer, 2024, 299: 126950.
- [103] Wang L, Chen J, Sha Y, et al. Photo-healable ion gel with high mechanical property, fatigue resistance and shear resistance using a coumarin group containing diblock copolymer in an ionic liquid[J]. European Polymer Journal, 2022, 165: 111002.
- [104] Hou L X, Ju H, Hao X P, et al. Intrinsic anti-freezing and unique phosphorescence of glassy hydrogels with ultrahigh stiffness and toughness at low temperatures[J]. Advanced Materials, 2023, 35(21): e2300244-e2300244.
- [105] Jin B, Wu X, He P, et al. Micromolding on curved surfaces with thermoplastics[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(3): 303-308.
- [106] Xiao T, Geng L, Dai Y, et al. UV-cured polymer aided phase change thermal energy storage: Preparation, mechanism and prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 64: 107066.
- [107] Huang J, Xu Y, Qi S, et al. Ultrahigh energy-dissipation elastomers by precisely tailoring the relaxation of confined polymer fluids[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3610.
- [108] Almetwally A A, Idrees H M F, Hebeish A A. Predicting the tensile properties of cotton/spandex core-spun yarns using artificial neural network and linear regression models[J]. The journal of the Textile Institute, 2014, 105(11): 1221-1229.
- [109] Tavanaie M A. Ionic liquids as new solvents for textile fiber formation and modification[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(11): 1823-1837.
- [110] Guo M, Zhang T H, Chen B W, et al. Tensile strength analysis of palm leaf sheath fiber with Weibull distribution[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 62: 45-51.
- [111] Putnam-Neeb A A, Kaiser J M, Hubbard A M, et al. Self-healing and polymer welding of soft and stiff epoxy thermosets via silanolates[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(4): 3068-3080.
- [112] Chen F, Xiao H, Peng Z Q, et al. Thermally conductive glass fiber reinforced epoxy composites with intrinsic self-healing capability[J]. Advanced Composites and Hybrid

- Materials, 2021, 4: 1048-1058.
- [113] Ldriś A, Vijayaraghavan R, Rana A U. Dissolution of feather keratin in ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2013, 15(2): 525-534.
- [114] Liu Z, Chu Y, Wu Y, et al. Spider silk inspired strong yet tough composite hydrogels[J]. Composites Science and Technology, 2024, 252: 110613.
- [115] Xie H, Li S, Zhang S. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers[J]. Green Chemistry, 2005, 7(8): 606-608.
- [116] 李道壮, 吴晓静, 王凤玲, 等. 多维碳材料/聚氨酯复合材料的制备、力学性能及功能性[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9): 36-41.
- [117] Liu Y, Liu R, Liu H, et al. Tough, high conductivity pectin polysaccharide-based hydrogel for strain sensing and real-time information transmission[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128757.
- [118] Zhang X, Fu Q, Wang Y, et al. Tough liquid-free ionic conductive elastomers with robust adhesion and self-healing properties for ionotronic devices[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(4): 2307400.
- [119] Zhu G, Zhang J, Huang J, et al. Self-healing, antibacterial, and 3D-printable polymerizable deep eutectic solvents derived from tannic acid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(24): 7954-7964.
- [120] Lu C, Wang X, Shen Y, et al. Liquid-free, anti-freezing, solvent-resistant, cellulose-derived ionic conductive elastomer for stretchable wearable electronics and triboelectric nanogenerators[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(46): 2207714.
- [121] Yao P, Bao Q, Yao Y, et al. Environmentally stable, robust, adhesive, and conductive supramolecular deep eutectic gels as ultrasensitive flexible temperature sensor[J]. Advanced Materials, 2023, 35(21): 2300114.
- [122] Wang S, Zhang L, Ma R, et al. A novel one-pot strategy to construct 3D-printable cellulose nanofiber/poly (deep eutectic solvent) conductive elastomers[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140022.
- [123] Yang Y, Xu Q, Wang X, et al. Casein-based hydrogels: advances and prospects[J]. Food Chemistry, 2024, 447: 138956-138956.
- [124] Guan L, Yan S, Liu X, et al. Wearable strain sensors based on casein-driven tough, adhesive and anti-freezing hydrogels for monitoring human-motion[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(34): 5230-5236.
- [125] Xu J, Fan Z, Duan L, et al. A tough, stretchable, and extensively sticky hydrogel driven by milk protein[J]. Polymer chemistry, 2018, 9(19): 2617-2624.
- [126] Verger A, Kichou H, Huang N, et al. Effects of hydrophilic natural deep eutectic solvents on the rheological, textural, and sensory properties of carboxymethylcellulose-based cosmetic hydrogels[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(18): 7187-7199.
- [127] Wang R, Ma Y, Chen P, et al. A double network conductive gel with robust mechanical properties based on polymerizable deep eutectic solvent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 656: 130349.

- [128] Li W, Liu J, Wei J, et al. Recent progress of conductive hydrogel fibers for flexible electronics: fabrications, applications, and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 2213485.
- [129] Shi Y, Wu B, Sun S, et al. Aqueous spinning of robust, self-healable, and crack-resistant hydrogel microfibers enabled by hydrogen bond nanoconfinement[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1370-1370.
- [130] Wei J, Xiao P, Chen T. Water-resistant conductive gels toward underwater wearable sensing[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(42): 2211758.
- [131] Li J, Xia B, Xiao X, et al. Stretchable thermoelectric fibers with three-dimensional interconnected porous network for low-grade body heat energy harvesting[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(19): 19232-19241.
- [132] Zeng Z F, Yang Y Q, Pang X W, et al. Lignin nanosphere-modified MXene activated-rapid gelation of mechanically robust, environmental adaptive, highly conductive hydrogel for wearable sensors application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2409855.
- [133] Ni Q Y, He X F, Zhou J L, et al. Mechanical tough and stretchable quaternized cellulose nanofibrils/MXene conductive hydrogel for flexible strain sensor with multi-scale monitoring[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 191: 181-191.
- [134] Gong T, Guo J X, Shao H Q, et al. Linear strain sensors via a spatial heteromodulus tricontinuous structure design for high-resolution recording of snoring breath[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 56337-56346.
- [135] Jia J, Liu J H, Wang S, et al. In-situ construction of high-modulus nanospheres on elastomer fibers for linearity-tunable strain sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133488.
- [136] Chen G, Xu S, Zhou Q, et al. Temperature-gated light-guiding hydrogel fiber for thermoregulation during optogenetic neuromodulation[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(3): 968-978.
- [137] Gerbode S J, Puzey J R, McCormick A G, et al. How the cucumber tendril coils and overwinds[J]. *Science*, 2012, 337(6098): 1087-1091.
- [138] Wang F, Yao K, Chen C, et al. Lanthanide-coordinated multifunctional hydrogel for detecting human motion and encrypting information[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: 2418373.
- [139] Chuaponpat N, Ueda T, Ishigami A, et al. Morphology, thermal and mechanical properties of co-continuous porous structure of PLA/PVA blends by phase separation[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1083.
- [140] Sun T, Liang Y, Ning N, et al. Strain-insensitive stretchable conductive fiber based on helical core with double-network hydrogel[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2025: 1-12.

攻读学位期间发表的论文和其他成果

发表论文:

- [1] **Wu J**, Liu X, Du X Y, et al. All-natural milk-enhanced polymerizable deep eutectic solvent elastic ionogel fibers toward flexible wearable sensors[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(24): 15200-15210. (第三章, 已发表, 中科院二区)
- [2] Li X, **Wu J**, Yin M, et al. "Bungee" ionic gel fiber: strength, strain, and multifunctional properties[J]. European Polymer Journal, 2023, 196: 112325. (第二章, 已发表, 中科院二区)
- [3] **吴军**, 刘新华, 等. 羽毛角蛋白复合离子凝胶纤维的制备及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2025. (第二章, 已收录)
- [4] Liu X, **Wu J**, Yan P, et al. Bio-inspired fabrication of non-iridescent structural color coatings with excellent colorfastness for rapid and large-scale colorization of textile[J]. Colloids Surf A, 2024, 692: 133964. (导师一作, 学生二作, 中科院二区)
- [5] Liu X, **Wu J**, Fang Y, et al. Atomization deposition fabricating angle-independent structural colored fabrics with outstanding stability, hydrophobicity, flexibility and breathability[J]. Dyes Pigm, 2024, 227: 112199. (导师一作, 学生二作, 中科院二区)

专利情况:

- [1] 刘新华, 高天, **吴军**, 等. 基于可聚合深共晶溶剂的多肽离子导电纤维、制备与应用[P]. 安徽省: CN202311405408.2, 2024-05-17.
- [2] 刘新华, 严鹏, 方寅春, **吴军**, 等. 基于 P(St-co-GMA)的结构色织物及其宏量快速制备方法[P]. 安徽省: CN202211404041.8, 2024-06-11.

其他奖励:

- (1) 2023 安徽工程大学第三届研究生科研软件技能竞赛 二等奖
- (2) 2023 安徽工程大学专利发明创新大赛 三等奖
- (3) 2024 安徽工程大学第四届研究生科研软件技能竞赛 一等奖

参与项目:

- (1) 梭织物短流程前处理工艺开发
- (2) 仿生结构色功能材料的开发及应用

致谢

初遇于白露为霜的九月，告别在蝉鸣悠长的六月。来时尚带青涩，归时已藏星海。三度春秋在书页间簌簌而过，启程时丹枫浸染长阶，转身处凤凰花开满径。时光匆匆，在这段旅程的终点，满心的感激如潮水般涌来，我必须诉诸笔端，向那些照亮我前行道路的人们致谢。

首先感谢所有的老师。特别感谢导师刘新华教授，导师以渊博学识开拓了我视野，以严谨治学铸就了我的根基。从选题的迷茫困惑到研究的层层推进，从论文的框架搭建到字句斟酌，您始终以渊博的学识、严谨的治学态度和耐心的指导，为我剥开迷雾，指明方向。学术上授我以渔，生活中待我如亲，师恩如山，学生终身铭记。感谢实验室方寅春老师，每当有何疑问时总能询问您，并得到可靠的回答。感谢李小娟老师，研一时是您带我实验入门，教会我科研的努力与坚持。感谢化院刘吉东老师、杜湘云老师，在绘图、实验、写作论文等各方面给予的教导。感谢学院各位老师，从课程设置到教学安排，从学术讲座到实践活动，每一处细节都凝聚着你们的智慧与汗水。

其次感谢实验室全体同学的帮助以及我的室友们，正是因为有了你们，研究生生涯才会变得更加精彩与顺利。同时感谢安徽工程大学这片治学沃土，三载磨砺，收获的不仅是知识体系的构建，更是独立思辨的勇气与追求真理的赤忱。此去经年，愿持此间灯火，继续照亮未知的旷野。最后感恩父母二十余载含辛茹苦，筑就我求学坦途，让我得以心无旁骛追逐学术理想。寸草之心，难报春晖，唯愿以余生反哺。

纸短情长，未尽谢忱。心怀感恩，愿此去经年，山水有相逢，诸君皆安好。