

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.002

光固化 3D 打印可聚合低共熔导电凝胶

谢灏荻¹, 张世杰¹, 刘灏^{1,2}, 贾云超^{1,2}

(1. 河南大学材料学院, 河南开封 475004; 2. 嘉兴领科材料技术有限公司, 浙江嘉兴 314299)

摘要: 离子凝胶对于柔性电子设备的发展具有重要意义,然而离子液体价格昂贵、有毒易造成环境污染。使用氯化胆碱(CHCL)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酰胺(AAm)制备了可聚合低共熔溶剂(PDES)替代传统离子液体,利用数字光处理(DLP) 3D 打印的成型方法,通过紫外光引发自由基聚合制备了 P(HEA-co-AAm)-CHCL 低共熔凝胶。通过傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热分析证明了 PDES 的成功制备。对 P(HEA-co-AAm)-CHCL 的导电性能、力学性能、光学性能、传感性能进行了测试分析。结果表明,当 CHCL 和可聚合单体的物质的量之比为 1:3.5 时凝胶的导电性能最好,离子电导率可达 1.1×10^{-2} S/m。然后,固定 CHCL 和可聚合单体的物质的量之比为 1:3.5,改变 HEA 和 AAm 的物质的量之比制备了 5 种 P(HEA-co-AAm)-CHCL,结合导电性能和力学性能测试结果发现,当 HEA 与 AAm 的物质的量之比为 2.5:1 时,其拉伸强度、断裂伸长率分别为 2.81 MPa, 1 200%;具有优异的光学透明性,可见光透过率能够达到 90%;应变系数为 0.74;此外,具有优异的传感性能、循环稳定性等。

关键词: 3D 打印;可聚合低共熔溶剂;传感性能;透明性;离子凝胶

中图分类号: TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0007-06

Light-cured 3D printing of polymerizable eutectic conductive eutectogels

XIE Haodi¹, ZHANG Shijie¹, LIU Hao^{1,2}, JIA Yunchao^{1,2}

(1. School of Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. Jiaxing COETEKs Material Co., Ltd., Jiaxing 314299, China)

Abstract: Ionic gels plays a crucial role in the advancement of flexible electronic devices. However, the utilization of ionic liquids is hindered by their high cost, and toxicity, potential for environmental pollution. To address these challenges, polymerizable low eutectic solvents (PDES) were developed using choline chloride (CHCL), hydroxyethyl acrylate (HEA), and acrylamide (AAm) as substitutes for conventional ionic liquids. Subsequently, the desired UV light was projected from the printer to initiate free radical polymerization, resulting in the formation of P(HEA-co-AAm)-CHCL eutectic gel with desired 3D shapes. The successful preparation of PDES was proved through Fourier infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry analysis. The electrical conductivity, mechanical properties, thermal stability, optical properties, and sensing properties of P(HEA-co-AAm)-CHCL were tested and analyzed. The results demonstrate that the gel exhibits optimal electrical conductivity and achieves an ionic conductivity of 1.1×10^{-2} S/m when the molar ratio of CHCL to polymerizable monomers is adjusted to 1:3.5. At this specific molar ratio, five types of P(HEA-co-AAm)-CHCL gels were subsequently prepared by varying the molar ratio of HEA to AAm. The optimal formulation was determined at an HEA to AAM molar ratio of 2.5:1, resulting in a tensile strength of 2.81 MPa and elongation at break of 1 200%. Moreover, it exhibits high transparency with a visible transmittance of 90% and a strain coefficient of 0.74. Additionally, it demonstrates outstanding sensing performance, cyclic stability, and minimal hysteresis.

Keywords: 3D printing; polymerizable eutectic solvents; sensing performance; transparent performance; ionic gel

柔性离子导体可通过离子运动传输信号^[1],且在柔性电子设备(类皮肤传感器^[4-6]、柔性显示屏^[7]、具有高透明性^[2]、生物相容性^[3]、高可拉伸性等特性,摩擦电纳米发电机^[8]、软机器人^[9]等)中具有广阔的

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003075)

通信作者: 贾云超,博士,讲师,硕士生导师,主要研究方向为高分子材料的成型加工

收稿日期: 2024-01-21

引用格式: 谢灏荻,张世杰,刘灏,等.光固化 3D 打印可聚合低共熔导电凝胶[J].工程塑料应用,2024,52(3):7-12.

XIE Haodi, ZHANG Shijie, LIU Hao, et al. Light-cured 3D printing of polymerizable eutectic conductive eutectogels[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 7-12.

应用前景,因此受到了越来越多研究者的关注。柔性离子导体包括导电水凝胶^[10]、有机凝胶^[11]和离子凝胶^[12]。水凝胶与有机凝胶受有机溶剂与水的沸点影响,在高低温环境下其性能受限,从而限制了其工作温度的范围^[13]。而离子凝胶具有优异的热稳定性、高离子电导率和宽的电化学窗口,可很好地解决上述问题^[14]。然而使用离子液体制备的离子凝胶在使用过程中面临着离子液体泄漏的风险,且离子液体存在价格昂贵、有毒、容易造成环境污染的缺点。

低共熔溶剂(DES)^[15]是一种具有良好导电性、稳定性、生物相容性、低成本的绿色溶剂,它具有与离子液体相似的性质,并且可消除离子液体所存在的有毒、成本高等问题。通常,通过简单的混合和加热氢键受体(如小分子季铵盐、金属盐等)和氢键供体(如有机酸、酰胺和醇等)即可制备DES^[15]。选用丙烯酰胺(AAm)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸(AA)^[16]等可聚合单体作为氢键供体制备的DES可以在紫外光的照射下聚合形成聚合物^[17]。因3D打印技术具有成型周期短、制品形状丰富、节能环保等特点,受到越来越多研究者的关注^[18]。相比于其他3D打印技术,数字光处理(DLP)具有打印速度快、分辨率高、成本低等优点^[19]。因此使用DLP光固化3D打印技术制备低共熔凝胶具有深远的意义。

笔者制备了以HEA, AAm为氢键供体,以氯化胆碱(CHCL)为氢键受体的PDES,并将此PDES作为打印所使用的光敏树脂液,3D打印了导电低共熔凝胶[P(HEA-co-AAm)-CHCL]。对其力学性能、导电性能、光学性能、热稳定性和传感性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

CHCL:分子式 $C_5H_{14}ClNO$,纯度大于98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

AAm:分子式 C_3H_5NO ,纯度大于99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

HEA:分子式 $C_5H_8O_3$,纯度大于97%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO):分子式 $C_{22}H_{21}O_2P$,纯度大于97%,上海阿拉丁试剂有限公司;

无水乙醇(EtOH):分子式 CH_3CH_2OH ,分析纯,

天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

磁力搅拌器:SN-MS-H280D,上海尚普仪器设备有限公司;

电子分析天平:FA1004,浙江力辰仪器科技有限公司;

DLP 3D打印机:G3,深圳极光尔沃科技股份有限公司;

LED紫外线固化灯:H-88901,江门市乐点灯具有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析仪:IS20,美国赛默飞世尔科技有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-2600,日本岛津国际贸易有限公司;

同步热分析仪:DSC 214 Nevio,德国耐驰公司;

数字万用表:DEM22,德力西电气有限公司;

微机单臂拉力试验机:CK-5000,北京时代创客科技有限公司;

数字万用表:Keithley DMM6500,美国吉时利仪器公司。

1.3 试样制备

通过加热氢键受体CHCL和氢键供体HEA, AAm的混合物来制备PDES。可聚合单体通过紫外光引发自由基聚合的方式进行反应,使用DLP光固化3D打印的成型方法制备了5种P(HEA-co-AAm)-CHCL低共熔凝胶。图1为DLP 3D打印技术的工作原理图,各组分用量列于表1。以P(HEA₂₅-co-AAm₁)-CHCL为例,制备过程如下:

(1) HEA-co-AAm-CHCL光敏树脂液的制备。

依次向圆底烧瓶中加入HEA(29 g, 0.25 mol)、AAm(7.1 g, 0.1 mol)、CHCL(13.9 g, 0.1 mol),烧瓶密封条件下在80 °C下加热搅拌15 min直到药品完全溶解,随后加入药品总质量分数1%的光引发剂TPO在80 °C下加热搅拌15 min直到光引发剂完全溶解。将配好的光敏树脂液避光密封保存,以备后续DLP打印使用。

(2) P(HEA-co-AAm)-CHCL低共熔凝胶的制备。

使用配制好的光敏树脂液体在DLP光固化3D打印机上进行打印,其中DLP紫外灯波长为405 nm,底层曝光时间为30 s,底层数为5,每层曝光时间为15 s,每层厚度为0.1 mm。在打印结束后使用

无水乙醇冲洗掉打印样品表面未固化的树脂液体,随后将样品置于405 nm紫外灯下后固化10 min,获得低共熔凝胶样品。

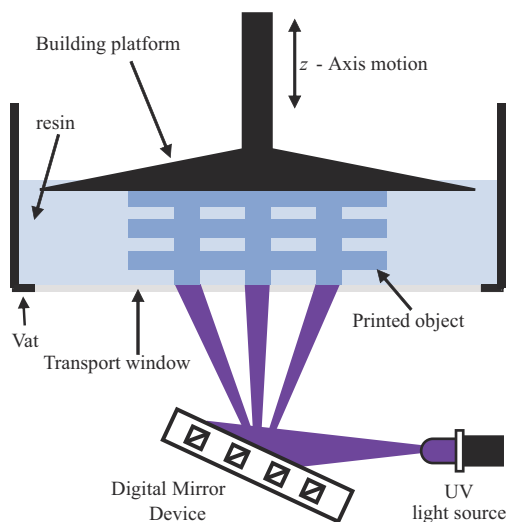


图1 DLP 3D打印工作原理图

Fig. 1 Working diagram of DLP 3D printing

表1 P(HEA-co-AAm)-CHCL可聚合低共熔凝胶配方

Tab. 1 P(HEA-co-AAm)-CHCL polymerizable eutectic gel formulations

Samples	CHCL/mol	HEA/mol	AAm/mol
P(HEA ₃ -co-AAm _{0.5})-CHCL	1	3	0.5
P(HEA _{2.75} -co-AAm _{0.75})-CHCL	1	2.75	0.75
P(HEA _{2.5} -co-AAm ₁)-CHCL	1	2.5	1
P(HEA _{2.25} -co-AAm _{1.25})-CHCL	1	2.25	1.25
P(HEA ₂ -co-AAm _{1.5})-CHCL	1	2	1.5

1.4 测试与表征

(1) FTIR 测试。

使用FTIR仪测试CHCL, HEA, AAm和PDES的FTIR光谱,采用红外-溴化钾压片的方法进行测试,扫描波数为400~4 000 cm⁻¹。

(2) 差示扫描量热(DSC)分析。

使用同步热分析仪分析PDES是否成功合成,测试过程的气体氛围为N₂,升温速率为10 °C/min,测试温度为-120~80 °C。

(3) 凝胶的电学性能测试。

将使用DLP 3D打印机打印的尺寸为20 mm×4 mm×2 mm的P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL凝胶样品在紫外灯下后固化10 min后固定在数字万用表(DMM22)鳄鱼夹两端,使用万用表测量样品的电阻,使用下面的电导率计算公式对样品的电导率进行计算。

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (1)$$

式中: σ ——凝胶的离子电导率;

L ——凝胶的长度;

R ——凝胶的电阻;

A ——凝胶的横截面积。

(4) 凝胶的力学性能测试。

参照GB/T 1040.1-2006,使用微机单臂拉力试验机测试P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL凝胶的力学性能,将使用DLP 3D打印机打印的哑铃形凝胶样品在紫外灯下后固化10 min后即固定在单臂拉力试验机上进行拉伸测试。测试过程中的温度为25 °C,拉伸速度为100 mm/min。每组样品重复拉伸5次。

(5) 凝胶的透明度测试。

使用紫外可见分光光度计测试P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL凝胶的吸收光谱。扫描波长范围200~800 nm,所得凝胶透明度90%。

(6) 凝胶的传感性能测试。

使用铜导线将P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL低共熔凝胶与数字万用表连接起来实时记录测试过程中的电阻的变化,测试在25 °C、55%RH条件下进行。CHCL, HEA和AAm均具有吸水性,但是吸水后的可聚合低共熔凝胶的柔性传感性能更好,因此传感测试是样品在自然环境中放置约7 d之后进行的。应变传感器的灵敏度通常使用应变系数(λ_{GF})来衡量。使用公式(2)对样品的 λ_{GF} 进行计算。

$$\lambda_{GF} = \frac{(\Delta R/R_0)}{\varepsilon} \quad (2)$$

式中: λ_{GF} ——凝胶的应变系数;

ΔR ——凝胶的电阻变化, Ω ;

R ——凝胶的初始电阻, Ω ;

ε ——凝胶的延伸率,%。

2 结果与讨论

2.1 PDES化学结构分析。

CHCL, HEA, AAm和PDES的FTIR图如图2a所示。CHCL在3 254 cm⁻¹处出现羟基的伸缩振动吸收峰;HEA在3 430 cm⁻¹处也出现了羟基的伸缩振动吸收峰,1 713 cm⁻¹处出现C=O的特征吸收峰,1 636 cm⁻¹和1 617 cm⁻¹处为—C=C—的伸缩振动吸收峰,810 cm⁻¹处为—C=C—上C—H键的弯曲振动峰;AAm在3 345, 3 172 cm⁻¹处出现—NH₂上N—H键的对称和反对称伸缩振动吸收峰;1 673 cm⁻¹

处为C=O的吸收峰。由于HEA为液体,所以在PDES的FTIR谱图中HEA的羟基的伸缩振动吸收峰从 3430 cm^{-1} 红移到了 3324 cm^{-1} ;而CHCL和AAm为固体,所以在PDES的FTIR谱图中CHCL的羟基的伸缩振动吸收峰从 3254 cm^{-1} 蓝移到了 3324 cm^{-1} ,AAm中 -NH_2 的两个特征峰分别从 $3352, 3171\text{ cm}^{-1}$ 蓝移到了 $3313, 3151\text{ cm}^{-1}$ 处。官能团对应的特征吸收峰发生偏移主要归因于PDES中分子间氢键的形成。氢键的形成说明成功合成了PDES。

PDES的DSC曲线如图2b所示。从图2b可以看出,在 $-100\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内仅有一个熔融峰的出现,且在 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 。表明PDES在极低的温度下仍然为液体,其熔点低于三种组分的熔点。DSC结果进一步表明了PDES的成功制备。另外, $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 的特征峰也说明了PDES可在较低温度下呈现出液体特性,对于扩大所制备的柔性材料的工作温度窗口具有积极意义。

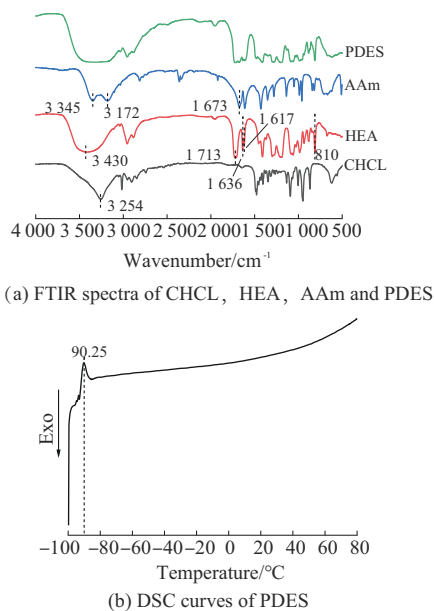


图2 CHCL,HEA,AAm和PDES的FTIR谱图和PDES的DSC曲线
Fig. 2 FTIR spectra of CHCL,HEA, AAm,PDES and DSC curves of PDES

2.2 低共熔凝胶的电学性能

首先,通过控制CHCL和可聚合单体的物质的量之比分别为 $1:1.5, 1:2.5, 1:3.5, 1:4.5, 1:5.5$ 来制备PDES,它们在加热之后均能变为透明液体,但是 $1:1.5, 1:2.5$ 两种组分在冷却放置一段时间均结晶变为固体。这是由于PDES是通过分子间氢键相互作用形成共熔混合物,而体系中CHCL过多时会影

响氢键的形成和稳定性,从而导致PDES在冷却放置一段时间后结晶变为固体。图3为PDES合成过程的氢键形成示意图。故接下来的研究中选用 $1:3.5, 1:4.5, 1:5.5$ 比例的PDES作为3D打印树脂。

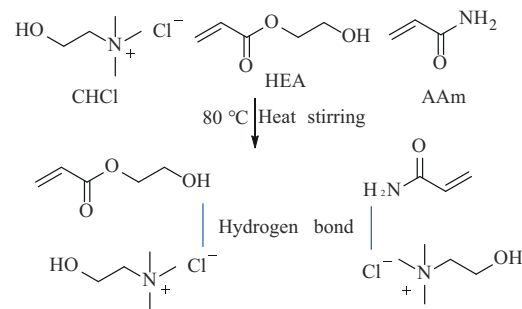


图3 氢键形成示意图

Fig. 3 Schematic diagram of hydrogen bond formation

图4a为 $1:3.5, 1:4.5, 1:5.5$ 3种组分制备的 $\text{P(HEA-co-AAm)}_x\text{-CHCL}$ 的离子电导率,从图4a可以看出随着CHCL含量的减小 $\text{P(HEA-co-AAm)}_x\text{-CHCL}$ 的离子电导率从 $1.1\times 10^{-2}\text{ S/m}$ 减小到 $0.2\times 10^{-2}\text{ S/m}$ 。这是由于 $\text{P(HEA-co-AAm)}_x\text{-CHCL}$ 主要依靠聚合与网络中CHCL的阴阳离子的移动来导

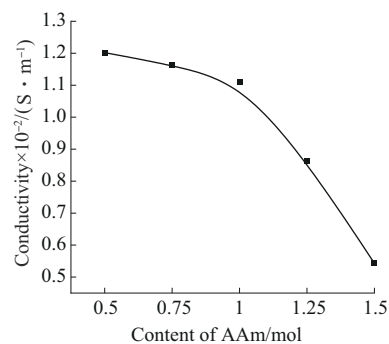
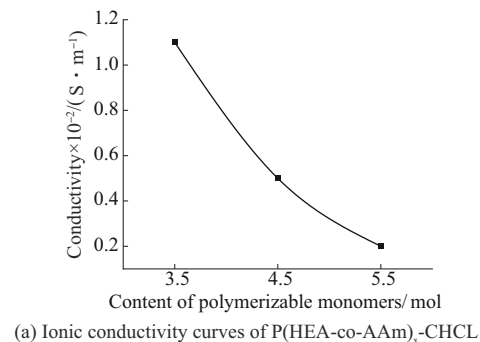


图4 $\text{P(HEA-co-AAm)}_x\text{-CHCL}$ 和不同比例可聚合单体 $\text{P(HEA-co-AAm)}_{3.5}\text{-CHCL}$ 的离子电导率曲线

Fig. 4 Ionic conductivity curves of $\text{P(HEA-co-AAm)}_x\text{-CHCL}$ and Ionic conductivity curves of different ratios of the polymerizable monomer $\text{P(HEA-co-AAm)}_{3.5}\text{-CHCL}$

电。因此笔者固定CHCL和可聚合单体的物质的量为1:3.5,通过调节HEA和AAm两种可聚合单体的物质的量之比制备了5种P(HEA-co-AAm)-CHCL,其离子电导率如图4b所示,从图4b可以看出,随着AAm含量的增加,P(HEA-co-AAm)-CHCL的离子电导率先小幅从 1.2×10^{-2} S/m减小到 1.11×10^{-2} S/m再大幅从 1.11×10^{-2} S/m减小到 0.54×10^{-2} S/m,这是由于AAm含量增加时,大量的氢键供体被引入,P(HEA-co-AAm)-CHCL中氢键密度增加,导致聚合物分子链间的作用力增强从而限制了聚合物网络中阴阳离子的运动。

2.3 凝胶的蓝图力学性能

P(HEA-co-AAm)-CHCL的应力应变曲线如图5所示。从图5可以看出,随着AAm含量的增加P(HEA-co-AAm)-CHCL的拉伸强度逐渐增加,断裂伸长率先增加后减小。这是因为AAm聚合后在聚合物网络中充当硬段,在拉伸时为凝胶提供刚性,HEA聚合后在聚合物网络中充当软段,在拉伸过程中为P(HEA-co-AAm)-CHCL提供柔韧性。HEA和AAm可以与聚合物网络中分布的CHCL之间形成氢键,通过改变两者的物质的量之比可以调节聚合物网络中的氢键交联密度,而在拉伸过程中CHCL与聚合物分子链之间的氢键遭到破坏从而耗散能量,从而提高凝胶的韧性。综合比较,P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL具有最佳的力学性能,其拉伸强度能够达到2.81 MPa,断裂伸长率能够达到1200%。

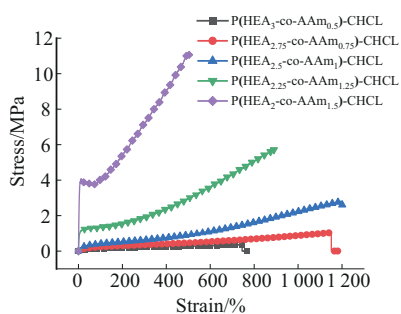
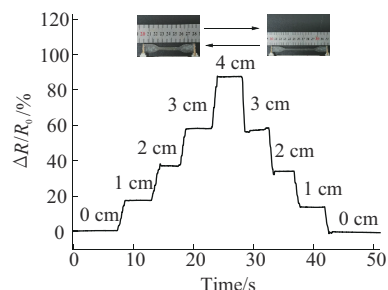


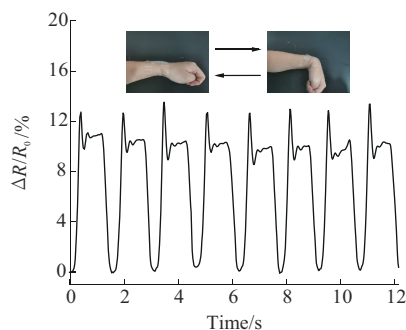
图5 P(HEA-co-AAm)-CHCL的应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curve of P(HEA-co-AAm)-CHCL

2.4 凝胶的传感性能测试

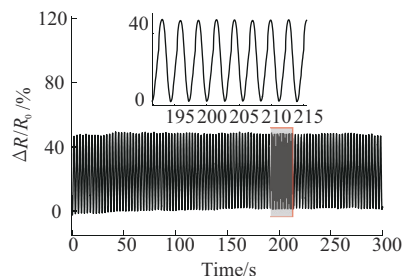
笔者对P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL拉伸过程中的电阻变化进行了研究,得到P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL的应变系数为0.74。P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL在不同测试条件下的相对电阻变化-时间曲线如图6所示。从图6a可以看出,P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL的电阻随着拉伸长度从1 cm增加到



(a) Different stretching conditions



(b) Wrist bending motion



(c) 100 cycles at 75% strain

图6 P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL的相对电阻变化-时间曲线

Fig. 6 Relative resistance change-time curves of P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL

4 cm呈现阶梯式增长,在发生形变后电阻能够迅速发生变化并维持稳定,且在拉伸长度由4 cm减小到1 cm时其电阻值也能迅速恢复到初始值并保持稳定,表明P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL具有良好的弹性;为了证实P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL在人体传感领域的应用价值,将其固定在手腕处并实时记录其随着手腕弯曲运动过程中的电阻值,结果如图6b所示,从图6b可以清晰地区分出手腕弯曲和伸展的状态所对应的信号。应变传感器在现实生活的实际应用中需要经过长期的拉伸循环载荷,因此良好的耐久性对于应变传感器的实际应用来说是至关重要的,笔者对P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL在75%应变条件下进行了100次拉伸循环测试结果如图6c所示,从图6c可以看出,在100次循环拉伸测试过程中P(HEA_{2.5}-co-AAm₁)-CHCL的电阻变化十分稳定,表

明其具有良好的循环稳定性。结果表明,P(HEA_{2.5}-co-AAm)-CHCL具有优异的传感性能,可以用于柔性应变传感器。

3 结论

使用DLP光固化3D打印技术制备P(HEA-co-AAm)-CHCL,表征了样品的电学性能、力学性能、热稳定性、光学性能和传感性能,得出结论如下。

(1) FTIR测试结果表明,DES中分子间氢键的形成,DSC结果表明DES具有极低的熔点(-90℃),两种测试结果表明了DES的成功制备。

(2)从P(HEA-co-AAm)-CHCL的离子电导率测试结果发现当CHCL和可聚合单体的物质的量之比为1:3.5时凝胶的导电性能最好,离子电导率为 1.1×10^{-2} S/m。当CHCL和可聚合单体的物质的量之比为1:3.5时,凝胶的导电性能随着HEA含量的增加而逐渐增大。

(3) P(HEA-co-AAm)-CHCL中CHCL和可聚合单体的物质的量之比为1:3.5时材料的力学性能和导电性能结合分析可得P(HEA_{2.5}-co-AAm)-CHCL具有最佳的力学性能、导电综合性能,拉伸强度、断裂伸长率分别为2.81 MPa,1 200%。

(4) 紫外可见分光光度测试结果表明,P(HEA_{2.5}-co-AAm)-CHCL具有优异的光学性能,其透过率能够达到90%。

(5) 传感性能测试结果表明,P(HEA_{2.5}-co-AAm)-CHCL的应变系数为0.74,具有优异的传感性能、循环稳定性。

参考文献

- [1] YANG C, SUO Z. Hydrogel ionotronics[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3(6):125-142.
- [2] HYEONG J, CHEN B, SUO Z, et al. Ionoelastomer junctions between polymer networks of fixed anions and cations[J]. *Science*, 2020, 367(6479):773-776.
- [3] LI T, WANG Y, LI S, et al. Mechanically robust, elastic, and healable ionogels for highly sensitive ultra-durable ionic skins[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(32). DOI:10.1002/adma.202002706.
- [4] 宫程铭,王霞.生物相容性水凝胶的研究进展[J].*山东化工*, 2022, 51(22):84-89.
GONG Chengming, WANG Xia. Research progress of biocompatible hydrogels[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(22): 84-89.
- [5] WENG D, XU F, LI X, et al. Polymeric complex-based transparent and healable ionogels with high mechanical strength and ionic conductivity as reliable strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(51):57 477-57 485.
- [6] CAI L, CHEN G, TIAN J, et al. Three-dimensional printed ultra-highly sensitive bioinspired ionic skin based on submicrometer-scale structures by polymerization shrinkage[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(6):2 072-2 079.
- [7] GO Y, PARK H Y, ZHU Y, et al. Optically transparent and mechanically robust ionic hydrogel electrodes for bright electroluminescent devices achieving high stretchability over 1400%[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(32). DOI: 10.1002/adfm.202215193.
- [8] 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). DOI: 10.1002/adfm.202207714.
- [9] PENA-FRANCESCH A, JUNG H, DEMIREL M C, et al. Biosynthetic self-healing materials for soft machines[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11):1 230-1 235.
- [10] BAO B, ZENG Q, LI K, et al. Rapid fabrication of physically robust hydrogels[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(10):1 253-1 260.
- [11] 李瑶,刘群,黄培,等.基于聚丙烯酰胺有机凝胶的柔性可变色应变传感器[J].*复合材料学报*, 2022, 39(6):2 716-2 723.
LI Yao, LIU Qun, HUANG Pei, et al. Wearable color-changeable strain sensor based on polyacrylamide organogel[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2022, 39(6):2 716-2 723.
- [12] WANG M, ZHANG P, Shamsi M, et al. Tough and stretchable ionogels by in situ phase separation[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(3): 359-365.
- [13] KUZINA M A, Kartsev D D, Stratonovich A V, et al. Organogels versus hydrogels: Advantages, challenges, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(27). DOI: 10.1002/adfm.202301421.
- [14] LE B J, VIAU L, VIOUX A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(2):907-925.
- [15] ZHANG Q, Karine D, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21):7 108-7 171.
- [16] 戚鹏飞,王萍,李戎,等.可拉伸/高透明/强黏附低共熔凝胶的制备及其在柔性传感器中的应用[J/OL].*东华大学学报(自然科学版)*, 2023. DOI:10.19886/j.cnki.dhdz.2023.0123.
QI Pengfei, WANG Ping, LI Rong, et al. Preparation of a stretchable, transparent, adhesive deep eutectic gel and its application in flexible sensors[J/OL]. *Journal of Donghua University(Natural Science)*, 2023. DOI:10.19886/j.cnki.dhdz.2023.0123.
- [17] ZHANG K, LI R A, CHEN G, et al. Self-adhesive dry ionic conductors based on supramolecular deep eutectic polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(8):3 736-3 743.
- [18] RYAN K R, Down M P, Banks C E. Future of additive manufacturing: Overview of 4D and 3D printed smart and advanced materials and their applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403. DOI:10.1016/j.cej.2020.126162.
- [19] SU J, LI S, CHEN Y, et al. 3D photoprintable antistatic materials with polymerizable deep eutectic solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(49):17 797-17 803.