



基于预拉伸工艺的高强韧和耐磨离子导电水凝胶制备及其性能分析

郭建强,曹正,符浩,李震,刘琳

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘要: 为提高导电水凝胶的机械强度、抗疲劳稳定性等性能,采用预拉伸工艺制备高强韧和耐磨离子导电水凝胶。以兼具生物相容性和力学柔韧性的黄原胶(XG)和聚乙烯醇(PVA)为主要原料,通过冷冻、预拉伸和柠檬酸钠(Na_3Cit)浸泡盐析的方法制备导电水凝胶,使其具有双网络结构;优化预拉伸工艺参数,并将导电水凝胶精心制成柔性传感器,探究其传感响应能力。结果表明:当预拉伸比由 0 增加到 5% 时,所制备的导电水凝胶拉伸断裂强度由 3.0 MPa 提升到 7.5 MPa,耐磨性能从 5.0 MPa 提升至 6.0 MPa,导电性能也从 0.05 S/m 提升至 0.75 S/m,所得导电水凝胶能很好地应用于人体交互系统,对人体喉咙吞咽、腕关节弯曲、指关节弯曲都能有效监测。预拉伸作用有效提高了导电水凝胶分子链的各向同性,同时提高了导电水凝胶的力学性能、耐磨性能和导电性能。该研究可为导电水凝胶在智能可穿戴柔性传感器领域中的应用提供基础。

关键词: 导电水凝胶;黄原胶;聚乙烯醇;预拉伸;盐析;柔性传感器

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)07-0483-10

引文格式:郭建强,曹正,符浩,等. 基于预拉伸工艺的高强韧和耐磨离子导电水凝胶制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(4):483-492.

Reference Format: GUO Jianqiang, CAO Zheng, FU Hao, et al. Preparation and properties of ionic conductive hydrogels with high strength, toughness and wear resistance based on pre-tensile process[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(4): 483-492.

Preparation and properties of ionic conductive hydrogels with high strength, toughness and wear resistance based on pre-tensile process

GUO Jianqiang, CAO Zheng, FU Hao, LI Zhen, LIU Lin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength and anti-fatigue stability of conductive hydrogels, ionic conductive hydrogels with high strength, toughness and wear resistance were prepared by pre-tensile process. With Xanthan gum (XG) and polyvinyl alcohol (PVA) with both biocompatibility and mechanical flexibility as the main raw materials, the conductive hydrogel was prepared by freezing, pre-stretching and sodium citrate (Na_3Cit) soaking salting out to make it have dual network structure. The pre-drawing process parameters were optimized, and the conductive hydrogel was carefully fabricated into a flexible sensor to explore its sensing response ability. The results showed that when the pre-tensile ratio increased from 0 to 5%, the tensile fracture strength of the prepared conductive hydrogel increased from 3.0 MPa to 7.5 MPa, the wear resistance increased from 5.0 MPa to 6.0 MPa, and the conductive

收稿日期: 2022-10-14 网络出版日期: 2023-01-17

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2022C03093); 国家自然科学基金项目(51672251)

作者简介: 郭建强(1997-),男,安徽六安人,硕士研究生,主要从事智能可穿戴柔性传感方面的研究。

通信作者: 刘琳, E-mail: liulin@zstu.edu.cn

property also increased from 0.05 S/m to 0.75 S/m. The obtained conductive hydrogel can be well applied to the human interactive system. The swallowing of human throat, wrist bending and knuckle bending can be effectively monitored. The isotropy of the molecular chains and the mechanical properties, wear resistance and electrical conductivity of the conductive hydrogel were improved by pre-stretching. The research can provide the basis for the application of conductive hydrogels in the field of intelligent wearable flexible sensors.

Key words: conducting hydrogel; xanthan gum; polyvinyl alcohol; pre-stretching; salting out; flexible sensor

0 引言

导电水凝胶拥有和人体组织相类似的结构性能^[1-2],因而在智能可穿戴、电子皮肤等领域展现了广阔的应用前景^[3]。然而,传统水凝胶存在机械强度低、抗疲劳稳定性差等问题,应用受限。因此,开发兼具力学性能、耐磨性能和导电性能的离子导电水凝胶成为当前的研究热点和难点^[4-6]。

为了改善水凝胶的应用性能,许多研究者提出了多种构筑双网络结构的方法,以制备高强度和高柔韧性的导电水凝胶^[7-10]。Guo 等^[8]通过双交联策略和简单的盐析处理制备具有双网络结构的聚乙烯醇(PVA)水凝胶,该水凝胶通过分散局部施加的应力提高柔韧性。近几年来,研究人员发现在 PVA 水凝胶中添加纤维素纳米纤维(CNF)后进行冷冻—解冻处理,制备所得 PVA-CNF 水凝胶的电导率会显著提升^[9]。然而,很多已有研究制备的水凝胶依然存在强度、韧性、弹性较差,电导率低,对水分子敏感(如易失水造成柔性、弹性不稳定)等系列问题。

针对以上难点,本研究选择以兼具生物相容性和力学柔韧性的黄原胶(XG)和聚乙烯醇(PVA)为主要原料,融合冷冻、预拉伸和柠檬酸钠(Na_3Cit)浸泡盐析的方法,制备具有双网络结构高力学性能和耐磨性能的离子导电水凝胶。其中,柔性 PVA 分子链中大量羟基与刚性 XG 双螺旋分子链中的羟基、羧基形成分子间氢键相互作用,可赋予水凝胶优异的强度、韧性和弹性;通过预拉伸处理,水凝胶内 PVA 和 XG 分子链沿牵伸方向进一步取向排列,同时显露更多活性羟基、羧基,并进一步结合 Na_3Cit 盐析处理, Na^+ 和 Cit^{3-} 离子充分扩散进入水凝胶内部,一方面赋予水凝胶离子导电性,另一方面与显露的活性羟基、羧基形成分子间氢键相互作用、静电相互作用和离子配位作用,可进一步提高水凝胶力学性能。该工艺路线为构建高力学性能和耐磨性能的离子导电水凝胶提供了一种简单且全新的思路,使

得导电水凝胶在具有优异电学性能的同时兼具良好的力学性能和耐磨性能。在制得离子导电水凝胶的基础上,本研究进一步将其精心设计成柔性传感器,探究和测试了传感器的响应能力,为导电水凝胶在智能可穿戴柔性传感器领域中的应用提供策略支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

试剂:聚乙烯醇(AR,PVA,98%)、黄原胶(AR,XG,99%)、柠檬酸钠(AR, Na_3Cit ,99%)购自于上海麦克林生物化学有限公司;去离子水(电导率 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)为实验室自制。

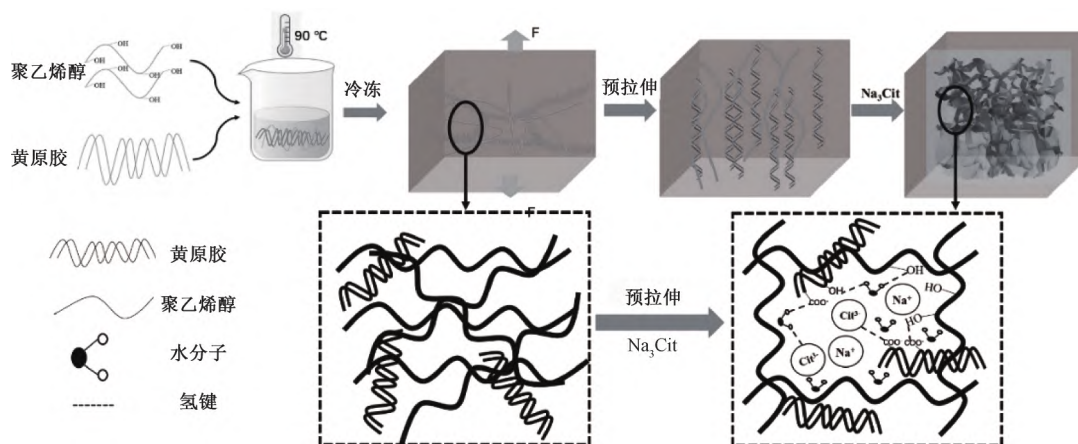
1.2 实验方法

在 100 mL 去离子水中加入 10.0 g 聚乙烯醇固体颗粒,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温溶解 6 h,待 PVA 完全溶解后加入 0.2 g XG,充分搅拌 1 h,待 XG 完全溶解后将其倒入模具中,用保鲜膜密封,并放置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下冷冻处理 12 h 得到预水凝胶。解冻后将制备的预水凝胶分别经不同的拉伸比预拉伸后,浸泡在重量百分比为 20% 的柠檬酸钠溶液盐析处理 12 h 后取出,即可获得 PVA 和 XG 分子链呈现同一方向规整分布的离子导电水凝胶。根据预拉伸比例的不同,所制备导电水凝胶命名为 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit}-x$ ($x=1\%,2\%,3\%,4\%,5\%,6\%$),未经预拉伸的 PVA/XG/ Na_3Cit 作为对照样品。具体制备流程如图 1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构表征

用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热高公司)对不同预拉伸程度的导电水凝胶进行分析。具体操作步骤为:将导电水凝胶放在冷冻干燥机进行冷冻干燥处理,之后再将导电水凝胶研制成粉末状,并且以 1:50 的比例与 KBr 均匀混合研磨,然后进行压片测试。

图1 PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶的制备流程

1.3.2 分子链取向表征

使用 Bruker D8 Discover 二维广角 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)进行测试。将导电水凝胶制备成长条状,扫描类型选择 Coupled Two Theta, 2 Theta 角度选择 3 种,分别是 20°、40°和 60°,每步扫描 70 s。

1.3.3 微观形貌表征

首先将切割成块状的导电水凝胶进行冷冻干燥处理,再将导电水凝胶截面样品黏附在测试圆台上进行镀金处理,在加速电压为 3 kV 的加速电压下,用 Ultra 55 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司)对导电水凝胶截面样品的微观形貌进行观测。

1.3.4 元素含量表征

将切割成块状的导电水凝胶进行冷冻干燥处理,再将导电水凝胶表面样品黏附在测试圆台上进行镀金处理,在导电水凝胶表面选取多个元素含量检测点,用 Inca-20 型能谱仪(英国牛津仪器)对导电水凝胶表面的 C、O、Na 元素含量进行检测。

1.3.5 机械性能测试

在 20 °C 下,用 Instron 5969 的万能试验机(美国英斯特朗公司)测试导电水凝胶的力学性能。将导电水凝胶裁制成标准样条状,万能试验机的标准距设定为 15 mm,并且在 25 mm/min 的拉伸速率下进行拉伸测试实验,每份样品实验测试 5 次后计算平均值和标准方差。再在样品孔板模具中制备柱状导电水凝胶,以 3 mm/min 的速率在 60% 的应变下进行循环压缩实验,每份样品实验测试 5 次后计算平均值和标准方差。

将导电水凝胶裁制成标准样条状,用 9 N 金属探头在其表面进行连续循环 40 次摩擦,通过摩擦前后导电水凝胶的拉伸应变力学性能变化探究其耐磨性能变化。

1.3.6 保水性能测试

在 20 °C 条件下,用称重法和公式计算导电水凝胶的含水量和保水性能变化情况。将导电水凝胶裁制成条状样品,用纸巾将表面水分去除,并用电子天平进行初次称重。再依次每隔 24 h 称重一次。每份样品实验测试 5 次后计算平均值和标准方差。

含水量 W 按式(1)计算:

$$W/\% = \frac{M - m_n}{M} \times 100 \quad (1)$$

其中: M 为导电水凝胶初始质量,g; m_n 为导电水凝胶第 n 次称得的质量,g。

1.3.7 电学性能测试

在 20 °C 条件下,将导电水凝胶裁制成条状样品,用游标卡尺测量水凝胶的截面长和宽,再用型号为 Keysight 34465 A 的数字万用表测量条状样品的电阻。每份样品实验测试 5 次后计算平均值和标准方差。

电导率 σ 按式(2)计算:

$$\sigma/\% = \frac{L}{R \times S} \times 100 \quad (2)$$

其中: L 为条状导电水凝胶的长度,cm; R 为条状导电水凝胶的电阻, Ω ; S 为条状导电水凝胶的截面面积,cm²。

用数字万用表测量不同拉伸应变状态下的样品电阻变化,再进一步计算电阻变化率和应变系数。每份样品实验测试 5 次后计算平均值和标准方差。

电阻变化率 ϵ 按式(3)计算:

$$\epsilon/\% = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100 \quad (3)$$

其中: R_0 为无拉伸应变时的初始电阻, Ω ; R 为有拉伸应变时的实时电阻, Ω 。

应变系数 G 按式(4)计算:

$$G = \frac{\epsilon}{\Delta} \quad (4)$$

其中: Δ 代表导电水凝胶的形变。

1.3.8 柔性传感器性能测试

将导电水凝胶裁制成厚度为 2 mm 条状样品作为导体,用铜线在样品两端连接数字万用表制成可穿戴柔性电子传感器,再使用绝缘胶带作为密封层,将其贴合在身体的不同关节(喉咙关节、手腕关节、手指关节)处,实时记录电阻变化数值,用电阻的变化率反映人体运动状态。

2 结果与讨论

2.1 导电水凝胶的化学结构分析

利用傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术来研究 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶中的成键情况。如图 2 所示,PVA 在 3447 cm⁻¹ 处的吸收峰为 O—H 伸缩振动形成的吸收峰^[11],在 2932 cm⁻¹ 和 1478 cm⁻¹ 处对应的吸收峰分别属于 C—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动^[11-13]。在 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶红外光谱图中,O—H 伸缩振动吸收峰为 3421 cm⁻¹,C—H 弯曲振动吸收峰为 2921 cm⁻¹,C—O 伸缩振动吸收峰为 1612 cm⁻¹。相比于 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶,O—H 伸缩振动吸收峰从 3430 cm⁻¹ 红移到 3421 cm⁻¹ 的位置,C—H 弯曲振动吸收峰从 2926 cm⁻¹ 红移到 2921 cm⁻¹ 的位置,C—O 伸缩振动吸收峰从 1619 cm⁻¹ 到 1612 cm⁻¹ 的位置。这说明预拉伸作用使得导电水凝胶的 O—H 伸缩振动、C—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动吸收峰增强并向低波数偏移,证实了 PVA、XG、Na₃Cit 三者之间存在氢键相互作用,并且

PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶相较于 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶内部氢键数量增加,预拉伸处理使得导电水凝胶力学强度提升。

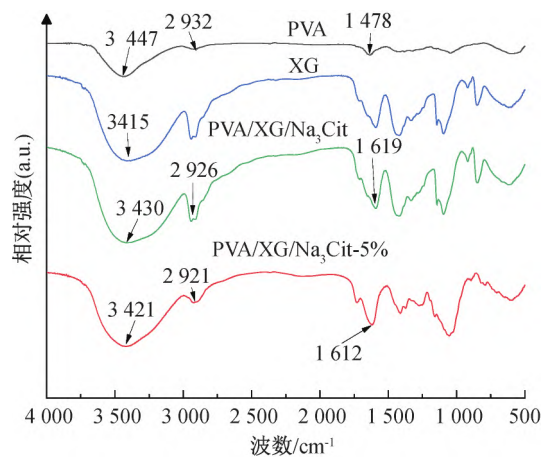
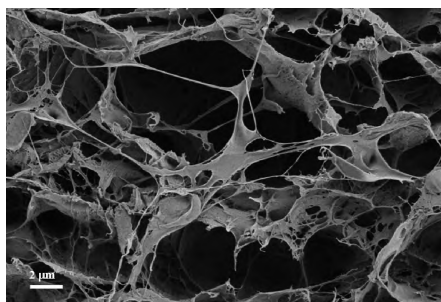


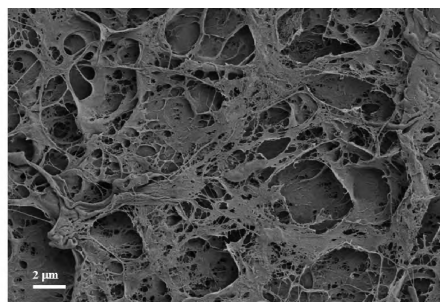
图 2 PVA、XG、PVA/XG Na₃Cit 和 PVA/XG Na₃Cit-5% 的红外光谱图

2.2 导电水凝胶的微观形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM)图像分析导电水凝胶横截面的微观形貌。从图 3 可以观察到 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶横截面微观形貌呈现较大区别。图 3(a) 为 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶横截面微观形貌,其内部呈现多孔结构,孔径大于 2 μm;图 3(b) 为 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶横截面微观形貌,内部呈现致密结构,孔径小于 2 μm。这说明预拉伸工艺条件的介入,使得导电水凝胶内部由多孔结构转变成致密结构,这种结构转变使得导电水凝胶内部能存储更多的水且不易流失。



(a) PVA/XG/Na₃Cit



(b) PVA/XG/Na₃Cit-5%

图 3 PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的微观形貌

2.3 导电水凝胶的表面元素分析

图 4(a) 和图 4(b) 为预拉伸 0 和 5% 制备所得导电水凝胶的 Mapping 图谱。从中可以看出,C、O、Na 元素均匀分布在导电水凝胶表面。PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶相比于 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶,表面的 C 元素含量由 45.73% 变成

45.28%、O 元素含量由 45.80% 变成 45.95%、Na 元素含量由 7.09% 变成 8.10%。这说明预拉伸作用使得导电水凝胶表面的 O 元素和 Na 元素含量增多。O 元素含量的增多归因于预拉伸作用使得导电水凝胶表面显露出更多的活性基团,Na 元素含量的增多则归因于预拉伸作用使得柠檬酸钠溶液在水凝

胶表面扩散更充分。

2.4 导电水凝胶的机械性能分析

图5显示了不同预拉伸比对导电水凝胶拉伸强度和断裂伸长率的影响情况。由图5(a)可以看出,在预拉伸比在0~5%范围内逐渐增强时,导电水凝胶的拉伸强度不断增强,由原先的3.4 MPa增强到7.5 MPa。这归因于预拉伸和盐析作用提高了导电水凝胶的内部分子链趋向和表面多孔结构的致密性;随着预拉伸比的增加,导电水凝胶内部的分子链聚集,产生更多的氢键,提高了导电水凝胶的力学性

能;同时,预拉伸和盐析作用使得导电水凝胶表面产生更致密的多孔结构,使得水凝胶外表面结构更具稳定性^[14-15]。然而,随着预拉伸比进一步提高,达到6%时,导电水凝胶基体在盐析前已受到损伤,其力学性能也大大降低,拉伸强度由7.5 MPa减小到5.5 MPa。由图5(b)可知,随着预拉伸比的提升,导电水凝胶的断裂伸长率会因预拉伸比的增加而不断提高,断裂伸长率由原来的502%增加至557%,其原因是预拉伸作用使得水凝胶内部氢键数量增加,使得导电水凝胶的柔韧性越来越好。

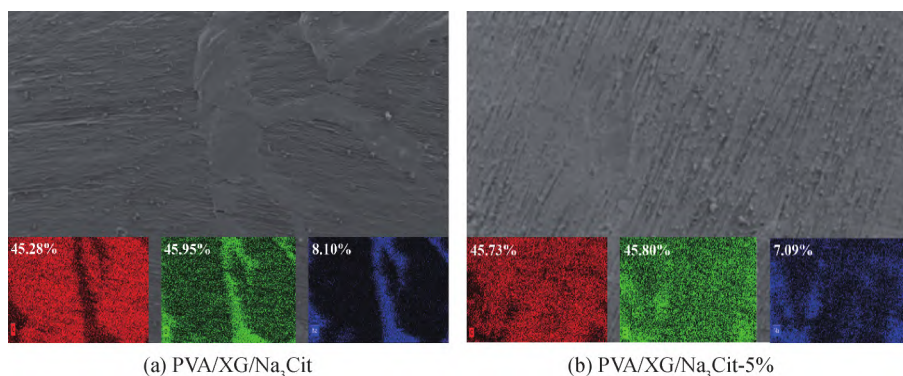


图4 PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的 Mapping 谱图

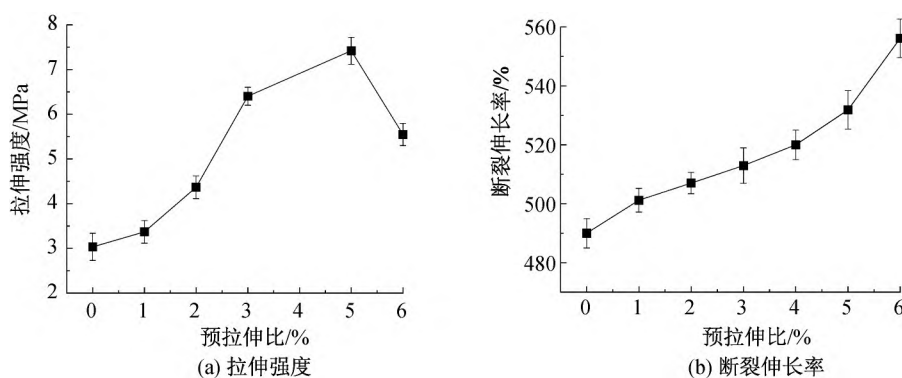


图5 不同预拉伸比下导电水凝胶的力学性能

图6是PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的取向谱图。从图6可以看出,未预拉伸与预拉伸5%相比,未预拉伸有明显的完整衍射环,说明导电水凝胶分子链的相互缠结。预拉伸5%时,衍射环则表现为水平方向上存在取向,这说明预拉伸5%使得PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶内部分子链的趋向呈现同一方向性,内部显露出更多的活性基团,这有利于导电水凝胶内部形成更多的氢键相互作用,从而提升水凝胶的力学性能。

图7展示了对水凝胶进行30次循环压缩实验结果。从图7中可以发现,水凝胶进行30次循环压缩后,弹性滞后环没有明显变化,这说明PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶表现出优异的压缩稳定性。

图8为探究预拉伸5%对导电水凝胶循环拉伸

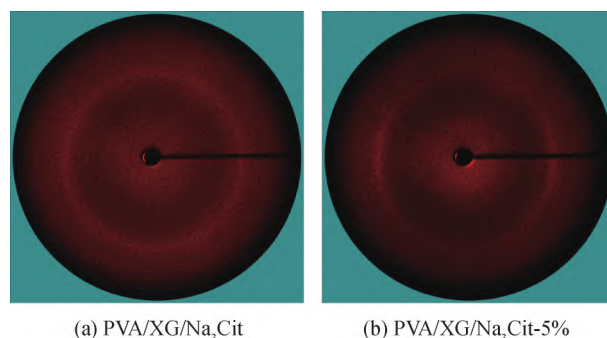


图6 PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的取向谱图

性能的影响情况。图8(a)为未施加预拉伸效果制备的导电水凝胶,在循环30次拉伸90%的作用下,水凝胶力学性能表现出明显的下降;图8(b)为在预

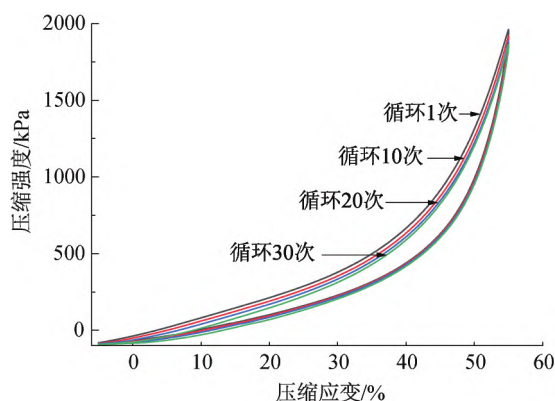
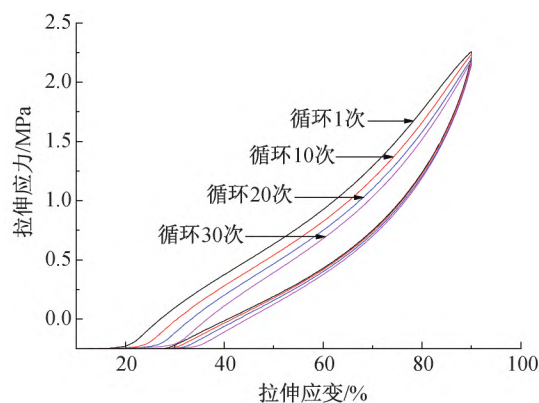
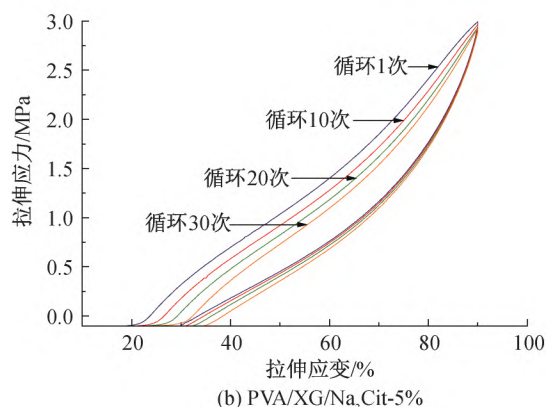


图 7 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的循环压缩性能

拉伸 5% 条件下制备的导电水凝胶,在 90% 拉伸应变下,经过 30 次循环实验后,此时的水凝胶展现出的抗疲劳性能明显优于未施加预拉伸效果制备的水凝胶。



(a) PVA/XG/Na₃Ci



(b) PVA/XG/Na₃Cit-5%

图 8 PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的循环拉伸性能

通过力学性能的变化情况可探究导电水凝胶的

耐磨性能^[16]。图 9 为探究导电水凝胶的耐摩擦性能。从图 9 中可以发现,水凝胶经 9 N 金属探头连续循环 40 次的摩擦后,由于预拉伸作用使自身力学性能提升,导致 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶

耐磨性能要比 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶优异,耐磨性能由 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶的 5.0 MPa 提升至 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的 6.0 MPa。

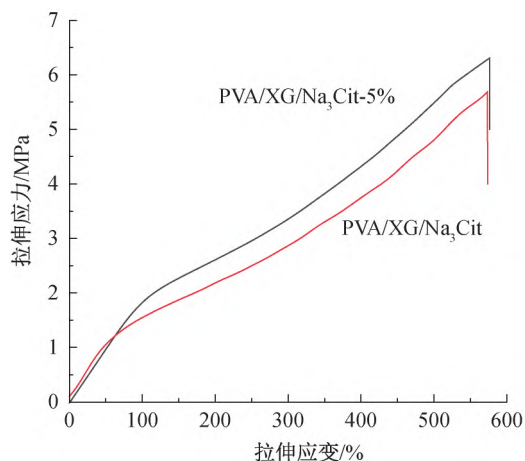


图 9 PVA/XG/Na₃Cit 和 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的耐磨性能

2.5 导电水凝胶的含水量和保水性分析

导电水凝胶的含水量和保水性是衡量水凝胶的持续工作性能重要指标^[17]。图 10(a)为探究不同预拉伸比对导电水凝胶的含水量影响情况,从中可以发现,随着预拉伸比的增加,导电水凝胶的含水量越来越多,其原因为预拉伸提升了导电水凝胶分子链的同一趋向性,使得 PVA 和 XG 上的羟基更多的显露在外,羟基可以与水凝胶中的水结合,生成氢键从而起到固水效果^[18]。预拉伸在 0~5% 时,其含水量也从原来的 52% 上升到 64%。图 10(b)为连续 6 d 不同预拉伸比对导电水凝胶的含水量影响情况,从中可以看出,导电水凝胶含水量在初始的 1~4 d 内略有下降,随后基本保持不变。值得注意的是,随着预拉伸比例的增大,保水性随之提高,当预拉伸比为 1%~5% 时,经过 6 d 存放,含水量仍大于 90%。原因可能是预拉伸使得导电水凝胶内部产生更多与水结合氢键,使得水凝胶的保水性能大大提升。

2.6 导电水凝胶的电学性能及应用

2.6.1 电学性能

图 11(a)为不同预拉伸比对导电水凝胶的电导率影响情况,从中可以看出,随 0~5% 导电水凝胶的电导率不断提高,预拉伸强度会从原先的 0.05 S/m 增长到 0.75 S/m。原因可能是预拉伸作用使得导电水凝胶内部的分子链具有同一趋向性,使其显露出更多的活性基团,活性基团与水分子结合形成氢键将更多的水分子固定在导电水凝胶内部,同

时柠檬酸钠的盐析作用,使得水凝胶表面呈现致密结构、内部呈现多孔结构,这种结构也使得导电水凝胶能将更多的水固定在其内部,钠离子游离在水凝胶中,水凝胶的导电性能提升,电导率提升。为进一步评估水凝胶电学行为的稳定性,测试了导电水凝

胶电导率随存储时间的变化,结果如图 11(b)所示,从中可以看出,当预拉伸比为 5% 时,经过 6 d 存放,导电水凝胶的电导率基本保持不变,为 7.5 S/m。主要是导电水凝胶高的含水量有效保证了 Na^+ 和 Cit^{3-} 离子在水凝胶中的有效扩散和迁移。

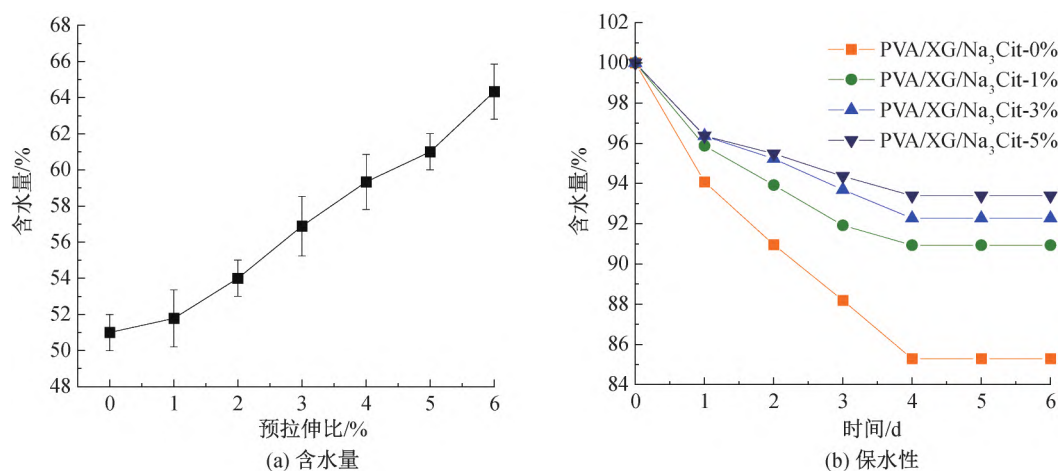


图 10 不同预拉伸比 PVA/XG/Na₃Cit 导电水凝胶的含水量与保水性

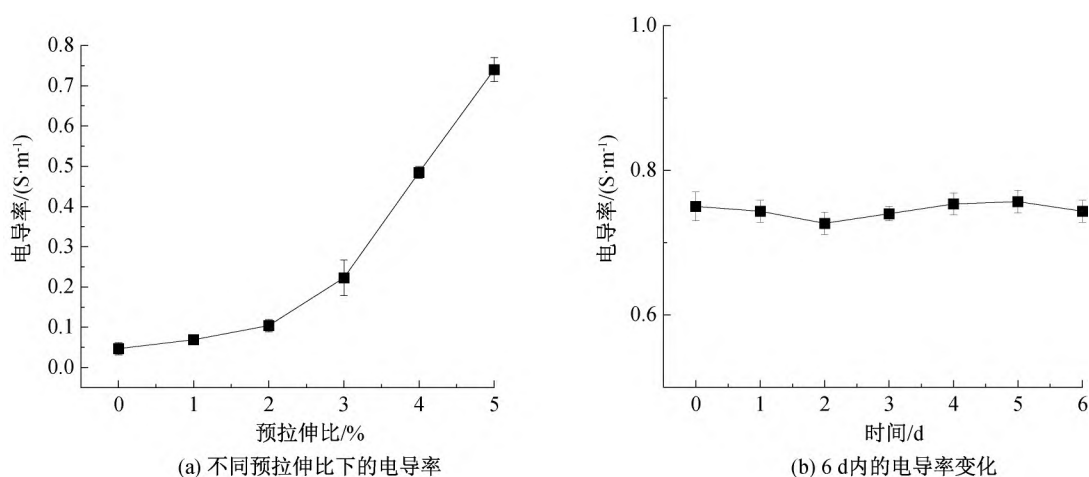


图 11 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶的电导率

图 12 为预拉伸 5% 制备的导电水凝胶在 0~300% 拉伸应变下的电阻率变化曲线,从中可以看出,PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶对不同拉伸应变具有优异的线性响应性,其灵敏度 G 在 0~300% 应变范围内,由式(4)计算可知为 1.00 kPa⁻¹。跟其他报道相比(如表 1)可以看到,通常以水凝胶材料制备的柔性传感器在响应灵敏度和检测范围上,大都很难做到两者兼顾。然而,在本研究中制备的导电水凝胶作为柔性力敏传感器材料在灵敏度和检测范围上都具有不错的表现,这也表明了该导电水凝胶在柔性力敏传感器方面的应用前景广阔。

图 13 为不同应变下导电水凝胶的电阻变化率

情况。PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶在 30%、60%、90% 循环 6 次拉伸应变下,其电阻变化率保持着稳定的输出,并且不同的拉伸应变下输出的信号也明显不同。这说明 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶能够有效可靠地检测和区分不同水平的拉伸应变,为 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶能够应用在人机交互柔性传感领域提供了基础。

图 14 为在 100% 拉伸形变下的 800 次循环相对电阻变化情况。从图 14 中可以看出,PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶在拉伸应变 100% 下具有良好的信号输出循环稳定性能,这为 PVA/XG/Na₃Cit-5% 导电水凝胶作为可穿戴柔性电子传感器长期使用提供证明。

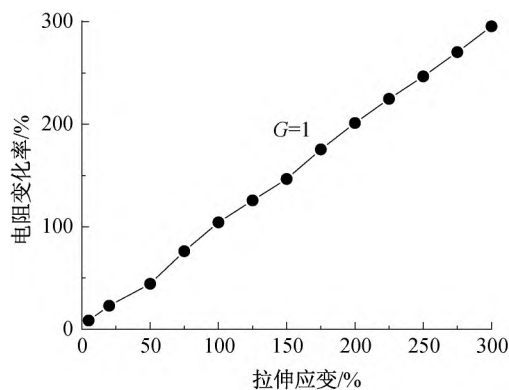


图 12 0~300%逐渐拉伸应变下水凝胶的相对电阻变化及相应的 G 系数

表 1 本文与已报道的水凝胶在一定拉伸应变范围内的灵敏度和检测范围

材料分组	灵敏度/ kPa^{-1}	检测 范围/%	数据 来源
PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$	1.00	300	本文
PVA	0.20	200	文献[8]
PVA-CNF	1.30	200	文献[9]
XG- Fe^{3+} /PAAm-GI	2.41	200	文献[14]
PAAm	0.50	500	文献[19]

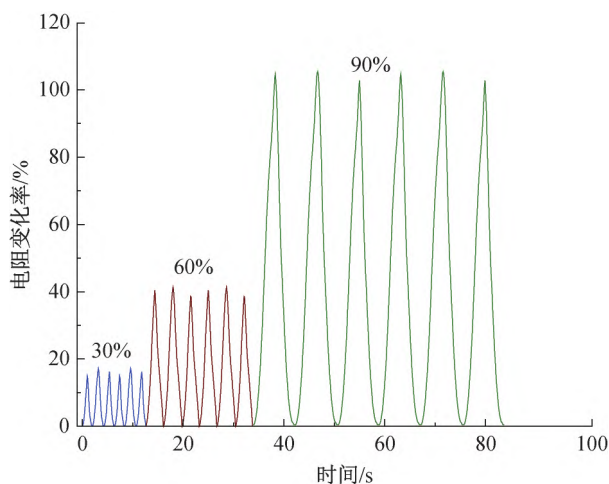


图 13 不同拉伸应变下水凝胶的电阻变化率

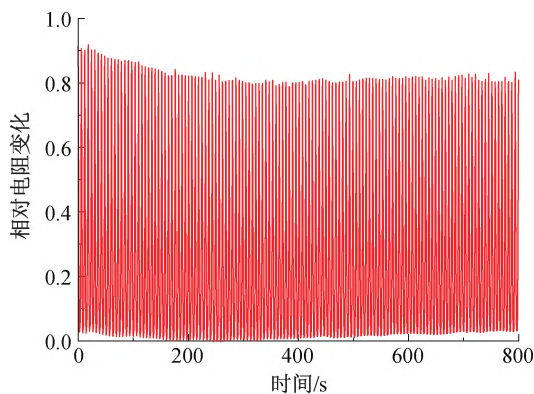
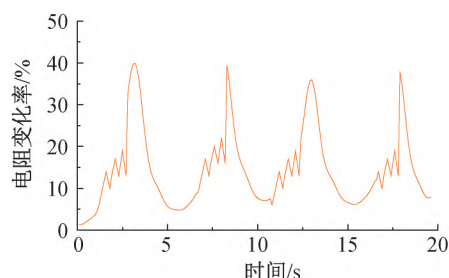


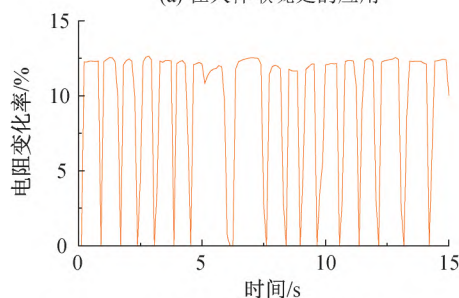
图 14 在 100%拉伸形变下的 800 次循环相对电阻变化

2.6.2 传感器的性能与应用

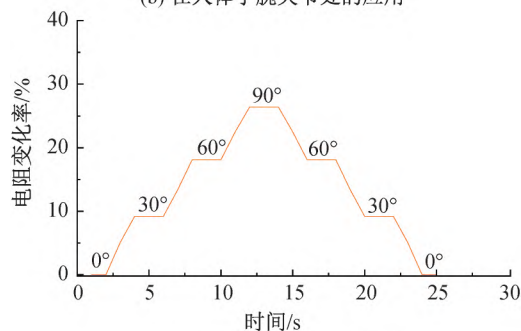
将 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$ 导电水凝胶制作成可穿戴柔性电子传感器,黏贴在测试者的喉咙关节处,当测试者重复发声“Hello”时,传感器会输出相应的电阻信号(图 15(a))。此外,基于 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$ 导电水凝胶的柔性传感器贴合在测试者的手腕关节处和手指关节处,当测试者重复向下弯曲手腕关节 90° 和手指关节依次向下弯曲 30° 、 60° 、 90° 时,传感器可以精确区分和检测手腕关节及手指关节的弯曲与放松状态(图 15(b)和(c))。这证实了 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$ 导电水凝胶作为柔性传感器对人体检测的准确性。



(a) 在人体喉咙处的应用



(b) 在人体手腕关节处的应用



(c) 在人体手指关节处的应用

图 15 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$ 导电水凝胶作为柔性传感器在人机交互中的应用

3 结 论

本研究采用预拉伸工艺,融合冷冻、柠檬酸钠盐析处理,构筑内部分子链具有各向同性结构的 PVA/XG/ $\text{Na}_3\text{Cit-5}\%$ 离子导电水凝胶,解决了传统导电水凝胶存在的机械强度低和抗疲劳稳定性差问

题,并进一步探究了预拉伸对 PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶的力学性能、耐磨性能、导电性能的影响情况和作为柔性传感器对人体检测的准确性,所得主要结论如下:

a)预拉伸作用提高了 PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶的力学性能。与未进行预拉伸制备的导电水凝胶相比,预拉伸使得内部分子链排列更加紧密规整、各向同性增加,抵抗外力能力增加,拉伸应力由 3.0 MPa 提升到 7.5 MPa,断裂伸长率由 490% 提升 550%。

b)预拉伸作用提高了 PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶的耐磨性能。与未进行预拉伸制备的导电水凝胶相比,预拉伸使得导电水凝胶表面的空隙更致密,获得更强的耐磨性能,耐磨性能由 9 N 金属探头在其表面进行 40 次循环摩擦后的 5.0 MPa 提升至 6.0 MPa。

c)预拉伸作用提高了 PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶的导电性能。与未进行预拉伸制备的导电水凝胶相比,预拉伸使得内部分子链暴露更多的羟基基团和羧基基团,与水分子形成更多的氢键作用,固定更多的水分子在水凝胶内部,使得更多的钠离子游离在水凝胶内部,提高导电性能,导电性能从 0.05 S/m 提升至 0.75 S/m。

d)基于 PVA/XG/Na₃Cit-5%离子导电水凝胶的柔性传感器表现了出色的传感信号响应准确性和抗疲劳性能(800 次 100%循环拉伸)。制备的柔性传感器能准确识别人体的不同活动形变,对手腕、手指和喉咙发声形变都做出了准确响应,展现了出色的灵敏性、宽工作范围(0~300%)和稳定性。在开发可穿戴柔性电子传感器上,PVA/XG/Na₃Cit-5%离子导电水凝胶作为实时监测人类活动的应变传感器,表现出了广阔的应用前景。

本研究基于预拉伸工艺制备了一种高强韧和耐磨离子导电水凝胶,PVA/XG/Na₃Cit-5%导电水凝胶具备优异的力学性能、耐磨性能和传感性能,为导电水凝胶在智能可穿戴柔性传感器领域的应用提供基础。然而,该离子导电水凝胶局限于常温下使用,如果在低温或高温下长期使用,会使得水凝胶内部的水分子凝固或汽化,从而丧失原有性能。应用环境存在局限,这也是目前离子导电水凝胶研究存在的普遍问题。

参考文献:

[1] 楼永坚, 罗光彦, 赵阳, 等. 具有三重交联结构导电水

凝胶的制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(6):709-714.

- [2] Hua M T, Wu S W, Ma Y F, et al. Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out[J]. Nature, 2021, 590(7847): 594-599.
- [3] Shao C Y, Meng L, Cui C, et al. An integrated self-healable and robust conductive hydrogel for dynamically self-adhesive and highly conformable electronic skin[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15208-15218.
- [4] Wang T, Ren X Y, Bai Y, et al. Adhesive and tough hydrogels promoted by quaternary chitosan for strain sensor[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117298.
- [5] Liu R. Highly tough, stretchable and resilient hydrogels strengthened with molecular springs and their application as a wearable, flexible sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128839.
- [6] Xu Y, Patino Gaillez M, Rothe R, et al. Conductive hydrogels with dynamic reversible networks for biomedical applications [J]. Advanced Healthcare Materials, 2021, 10(11): 2100012.
- [7] Ji S B, Wan C J, Wang T, et al. Water-resistant conformal hybrid electrodes for aquatic durable electrocardiographic monitoring [J]. Advanced Materials, 2020, 32 (26): 2001496.
- [8] Guo G Q, Chen Y Z, Liu X Y, et al. Tough and durable hydrogels with robust skin layers formed via soaking treatment[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(48): 8043-8054.
- [9] Abe K, Tomobe Y, Yano H. The reinforcement effect of cellulose nanofiber on Young's modulus of polyvinyl alcohol gel produced through the freeze/thaw method [J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(8): 1-5.
- [10] Peng Q Y, Chen J S, Wang T, et al. Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics[J]. InfoMat, 2020, 2(5): 843-865.
- [11] Hu J Q, et al. One-pot freezing-thawing preparation of cellulose nanofibrils reinforced polyvinyl alcohol based ionic hydrogel strain sensor for human motion monitoring[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 275: 118697.
- [12] Wang C, Li J, Fang Z Z, et al. Temperature-stress bimodal sensing conductive hydrogel-liquid metal by facile synthesis for smart wearable sensor [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43(1): 2100543.
- [13] Xu C H, et al. Skin-interfaced sensors in digital medicine: from materials to applications[J]. Matter,

- 2020, 2(6): 1414-1445.
- [14] Yu Q Y. Low-temperature tolerant strain sensors based on triple crosslinked organohydrogels with ultrastretchability[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126559.
- [15] Zhou Q Y, Lyu J Y, Wang G, et al. Mechanically strong and multifunctional hybrid hydrogels with ultrahigh electrical conductivity [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(40): 2104536.
- [16] Cheng T, Zhang Y Z, Wang S, et al. Conductive hydrogel-based electrodes and electrolytes for stretchable and self-healable supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(24): 2101303.
- [17] Chen G Q. Highly flexible and adhesive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic amide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/glycerin hydrogel electrolyte for stretchable and resumable supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131505.
- [18] Guo Y H, Bae J, Fang Z W, et al. Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7642-7707.
- [19] Wei Y, Xiang L J, Zhu P H, et al. Multifunctional organohydrogel-based ionic skin for capacitance and temperature sensing toward intelligent skin-like devices [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(22): 8623-8634.

(责任编辑:刘国金)