



PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维制备及传感性能研究

楼恒屹, 万军民

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为解决传统纤维基传感器功能单一与应变范围窄的缺点, 以聚乙烯醇(PVA)为水凝胶基材、银纳米线为芯层填料、温敏粉末为皮层填料, 采用同轴湿法纺丝技术制备 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶初生纤维, 将初生纤维置于 4 mol/L 氯化钠溶液中浸泡 72 h 制得 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶传感纤维; 对 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的温度和拉伸传感性能进行测定。结果表明: PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在环境温度小于 17 °C 时呈深蓝色, 18~27 °C 时呈蓝灰色, 28~35 °C 时呈淡红色, 大于 36 °C 时呈灰白色; 该水凝胶纤维断裂伸长率为 374%, 拉伸强度为 3.65 MPa, 电导率为 5.12 S/m, 应变灵敏度为 3.57, 在高频次运动状态下相对电阻变化一致。该文制备的 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维具有优异的温度和拉伸传感性能, 在柔性可穿戴设备领域具有潜在的应用价值。

关键词: 水凝胶纤维; 同轴湿法纺丝; 高导电性; 温敏响应; 应变传感

中图分类号: TQ342.83

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)11-0735-08

引文格式: 楼恒屹, 万军民. PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维制备及传感性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(6): 735-742.

Reference Format: LOU Hengyi, WAN Junmin. Preparation and sensing properties of PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(6): 735-742.

Preparation and sensing properties of PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers

LOU Hengyi, WAN Junmin

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

Abstract: To solve the shortcomings of traditional fiber-based sensors with single function and narrow strain range, PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers were prepared by coaxial wet spinning with polyvinyl alcohol (PVA) as the hydrogel substrate, silver nanowires (AgNWs) as the core filler and temperature-sensitive powder as the skin filler, and then the fibers were preserved in a 4 mol/L NaCl solution for 72 hours to improve the performance of the fibers; and the temperature and tensile sensing properties of the PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers were measured. The results show that the PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers were dark blue when the ambient temperature was less than 17 °C, blue-gray when it was in the range of 18 °C to 27 °C, light red when it was in the range of 28 °C to 35 °C, and grayish-white when it was greater than 36 °C; the elongation at break of the fibers was 374%, the tensile strength was 3.65 MPa, the electrical conductivity was 5.12 S/m, and the sensitivity to strain was 3.57, and the relative resistance varied consistently under the movement of high frequency. Thus, the PVA-AgNWs@PVA hydrogel fibers have excellent temperature and tensile sensing properties and boast potential application value in the field of flexible wearable devices.

Key words: hydrogel fibers; coaxial wet spinning; high conductivity; temperature response; strain sensors

收稿日期: 2024-03-08 网络出版日期: 2024-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52173274); 浙江省自然科学基金项目(LY13B030009)

作者简介: 楼恒屹(1999—), 男, 浙江湖州人, 硕士研究生, 主要从事传感水凝胶纤维方面的研究。

通信作者: 万军民, E-mail: wwjm2001@126.com

0 引言

水凝胶是由三维网络结构高分子骨架及其骨架中包含的水所组成的一种软材料^[1],具有独特的多孔结构^[2]。导电水凝胶是将水凝胶和导电介质组合而成的一种新型功能材料^[3],按导电原理分为电子导电水凝胶和离子导电水凝胶两类。电子导电水凝胶通过向水凝胶基材中添加导电填料形成供电子移动的导电网络而获得^[4],如金属粉体^[5]、碳基材料^[6]或导电聚合物^[7]。离子导电水凝胶通过向水凝胶基材中引入离子而获得,利用离子的运动来实现导电性^[8]。导电水凝胶与传统柔性导电材料相比具有更好的导电性能、拉伸性能和生物相容性^[9],广泛应用于运动监测和电子皮肤等方面^[10]。

聚乙烯醇(PVA)是一种对环境友善、无毒且具有出色生物相容性的水凝胶基材,具有优良的透明性、黏附性和柔软度。PVA链上的羟基不仅能在分子之间形成氢键,还能增强PVA与底物间交联作用。PVA基水凝胶因具有优秀的机械性能以及极大的功能化潜力,在柔性应变传感器领域中受到了广泛关注^[11]。师璐等^[12]以掺有银纳米线的聚乙烯醇溶液作为内相,氢氧化钠和硫酸钠混合液作为外相,利用微流控技术制备了一种导电水凝胶纤维。该水凝胶纤维断裂伸长率为633.7%,拉伸强度为7.36 kPa,具有良好的机械性能。由该纤维制作的拉伸应变传感器在250%应变范围内具有良好的传感效果,应变灵敏度(GF)为2.02。

近年来,对人体运动及其周围环境进行实时监测的可穿戴传感器受到研究者广泛关注^[13-14]。水凝胶纤维相比于常见水凝胶材料更适合用于制作柔性可穿戴电子设备^[15]。首先水凝胶纤维可以与常规纺织品结合,制作的可穿戴传感设备透气性和透湿性更好;并且水凝胶纤维的一维结构使它能贴合不规则的人体表面,能按需检测不同方向上的应变^[16]。目前水凝胶纤维已经在人体运动检测、实时医疗监控和智能人机交互等方面显示出广阔的应用前景^[17-18]。

本文以聚乙烯醇(PVA)为水凝胶基材、银纳米线为芯层填料、温敏粉末为皮层填料,采用同轴湿法纺丝技术制备PVA-AgNWs@PVA水凝胶初生纤维,将初生纤维置于4 mol/L氯化钠溶液中浸泡72 h制得PVA-AgNWs@PVA水凝胶纤维。PVA-AgNWs@PVA水凝胶纤维能准确的检测人体温度和运动情况,可作为柔性可穿戴设备的一个优秀备选方案。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

聚乙烯醇(PVA 1788型,醇解度87.0%~89.0%)、氯化钠(NaCl, AR, 99.5%)和氢氧化钠(NaOH, 95%)购自上海麦克林生化科技有限公司;四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, AR 99.5%)购自杭州高晶精细化工有限公司;AgNWs分散液(直径40 nm,溶剂为水,质量浓度10 mg/mL)购自江苏先丰纳米材料科技有限公司;蓝色温敏粉末(18℃时转变为无色)、绿色温敏粉末(28℃时转变为无色)和红色温敏粉末(35℃时转变为无色)购自深圳市幻彩变色科技有限公司。以上所有药品与试剂购买后未经处理直接使用。

1.2 PVA-AgNWs@PVA水凝胶纤维的制备

采用同轴湿法纺丝技术制备PVA-AgNWs@PVA水凝胶纤维,制备工艺流程如下:

a)混合温敏粉末调配:取蓝色温敏粉末4 g、绿色温敏粉末2 g、红色温敏粉末1 g,加入玛瑙研钵中研磨混合15 min,得到混合温敏粉末。

b)芯层纺丝液制备:将1 mL去离子水和1 g PVA加入到18 mL AgNWs分散液中,将混合物水浴加热至60℃,在1000 r/min下搅拌3 h直至所有PVA完全溶解;将溶液静置12 h以消除溶解时产生的气泡,获得含有8 mg/mL AgNWs的质量分数为5% PVA溶液。纺丝前需将该溶液在200 r/min下搅拌30 min,使沉降的AgNWs重新分散均匀。

c)皮层纺丝液制备:将20 g PVA加入80 mL去离子水中,在水浴中加热至95℃,并搅拌至完全溶解,制得质量分数为20%的PVA溶液。再向此溶液中加入2 g混合温敏粉末,转移至60℃的水浴中,400 r/min搅拌使温敏粉末分散均匀,再将混合均匀的溶液静置12 h以消除气泡,得到含有20 mg/mL温敏粉末的质量分数为20%的PVA溶液。

d)同轴湿法纺丝:将含有8 mg/mL AgNWs的质量分数为5%的PVA溶液装入注射器中,含有20 mg/mL温敏粉末的质量分数为20%的PVA溶液装入金属料罐中,料罐水浴加热至70℃。再将注射器和金属料罐连接至G 1/4同轴纺丝头,料罐气压设置为160 kPa,注射泵挤出速率设置为1 mL/min,同时将皮、芯层溶液挤出至一级凝固浴中(3.0000 mol/L NaOH, 0.0025 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 饱和NaCl溶液,50℃),纺丝液在一级凝固浴中形成

初生纤维后,将纤维转移至二级凝固浴中(3.0000 mol/L NaOH 饱和 NaCl 溶液,常温)充分固化 1 h,得到 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维。

e)透析和溶剂交换:将完全固化的水凝胶纤维浸泡在去离子水中透析 48 h,先每 6 h 更换一次去离子水,之后每 12 h 更换一次去离子水,去除纤维中残留的 NaOH,使水凝胶纤维内环境恢复至中性。透析后的水凝胶纤维置于 4 mol/L NaCl 溶液中浸泡 72 h 以提高水凝胶纤维的机械性能与电导率。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 扫描电子显微镜测试

为避免水凝胶纤维中的 NaCl 干燥后析出影响形貌观察,将水凝胶纤维浸泡在去离子水中 48 h,每 12 h 更换一次去离子水,去除纤维中的 NaCl。将透析结束的水凝胶纤维转移至低温冰箱中冷冻 1 h,然后转移至冷冻干燥机中干燥 24 h,得到纤维表面样品。将干燥结束的纤维浸泡在液氮中冷却 5 min,随后在液氮中对纤维进行淬断,得到纤维截面样品。使用导电胶将纤维样品固定在载物台上,使用溅射镀膜机对样品镀金 60 s,镀金结束后使用扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 300 SEM)分别对纤维表面和截面进行形貌观察。

1.3.2 机械性能测试

使用万能试验机(INSTRON 5944)对水凝胶纤维进行机械性能测试。水凝胶纤维样品长度为 30 mm,测试拉伸速率为 80 mm/min。

1.3.3 导电性能测试

使用游标卡尺(精度 0.02 mm)测量水凝胶纤维的直径,取纤维头部、中部和尾部 3 处进行测量,取平均值得到纤维直径。使用数字万用表(GWINSTEK GDM-8261A)通过两点探针法测量水凝胶纤维的轴向电阻。纤维电导率的计算公式如式(1):

$$\sigma = \frac{L}{S \times R} \quad (1)$$

其中: σ 为水凝胶纤维的电导率, S/m; L 为水凝胶纤维的长度, m; S 为水凝胶纤维的横截面积, m^2 ; R 为水凝胶纤维的轴向电阻, Ω 。

1.3.4 温敏性能测试

将磁力加热搅拌器(MS-H340-S4)的 4 个托盘温度分别设置为 10、20、30 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$,首先将水凝胶纤维置于 10 $^{\circ}\text{C}$ 的托盘上,放置 10 min 后对试样进行拍照记录。随后在 20、30 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 的托盘上

分别进行一次上述操作并记录。

1.3.5 传感性能测试

使用带步进电机的单轴滑台与数字万用表(GWINSTEK GDM-8261A)联合测试,在滑台两侧夹具上贴上导电铜箔,然后将数字万用表夹头与铜箔连接。滑台夹具初始间距为 20 mm,在测试过程中利用数字万用表实时记录纤维拉伸与释放时的电阻。通过调整滑台的移动距离和移动速度,可以观察水凝胶纤维在不同拉伸应变和不同拉伸频率下的传感性能。纤维的实时相对电阻的计算公式如式(2);相对电阻与应变的比值称为应变灵敏度(GF),计算公式如式(3):

$$\Delta R/R_0/\% = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100 \quad (2)$$

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon} \quad (3)$$

其中: R 为水凝胶纤维实时电阻, Ω ; R_0 为水凝胶纤维初始电阻, Ω ; ϵ 为水凝胶纤维实时应变, %。

2 结果与讨论

2.1 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维形貌分析

PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维通过同轴湿法纺丝技术制备。由于皮层中 PVA 浓度为芯层的 4 倍,黏度差异较大,需使用压力挤出泵控制低黏度芯层溶液流速,使用气压控制高黏度皮层溶液流速,从而使皮芯层溶液能保持合适且恒定的速率通过同轴纺丝头。当纺丝液进入一级凝固浴后,皮层纺丝液首先与凝固浴进行快速的物质和能量交换,形成薄且坚固的纤维皮层,尚未凝固的芯层纺丝液被包裹在已经固化的皮层软管中。在初生纤维进入二级凝固浴后,随着二级凝固浴不断渗透,芯层纺丝液开始固化并失水收缩形成多孔结构,得到 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维皮层致密芯层疏松多孔的复合结构。

在固化过程中,由于纺丝液与凝固浴存在极大的浓度差,当纺丝液进入凝固浴后,纺丝液中的水分子迅速向凝固浴中转移,凝固浴中的离子也向纺丝液中转移,并与 PVA 分子链发生反应,而温热的凝固浴加速了这一过程。随着纺丝液不断脱水,皮层中的 PVA 析出并固化,形成了初生纤维;同时一级凝固浴中的四硼酸钠会与 PVA 链交联形成硼酸酯键,加速初生纤维的形成;但过多硼酸酯键会使水凝胶纤维拉伸应变降低,因此纺丝液不能在一级凝固浴中停留过长。凝固浴中高浓度的 NaOH 产生了

大量的 OH^- , OH^- 会攻击 PVA 链上羟基导致氢键断裂,羟基发生去质子化形成 O^- 基团;随后,新形成的 O^- 基团与游离的 Na^+ 相互络合,使得 PVA 链能通过新的网络自由移动,这两个连续过程促进了 PVA 的结晶。而在纺丝结束后的透析过程中,去离子水将去除 Na^+ , O^- 重新被质子化,在 PVA 链之间形成更强的氢链,使晶域保持永久稳定^[19]。

图 1 为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维织物照片,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维为蓝色不透明长纤维,并且具有良好可编织性。



图 1 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维织物照片

水凝胶纤维截面形貌如图 2(a)所示,具有明显的皮芯结构;图 2(b)为图 2(a)右上部分的放大图,观察图 2(b)可以发现,皮芯层在孔隙密度上存在显著差别。由于皮层较早发生固化,并且 PVA 浓度高,因此脱水收缩形成了致密少孔的结构;而在芯层固化时,固化完全的皮层决定了芯层的体积,使芯层中低浓度的 PVA 难以收缩为致密的结构,并最终形成了疏松多孔的结构;疏松的芯层降低离子移动阻力,提高了纤维电导率;致密的皮层为水凝胶纤维提供良好机械性能。

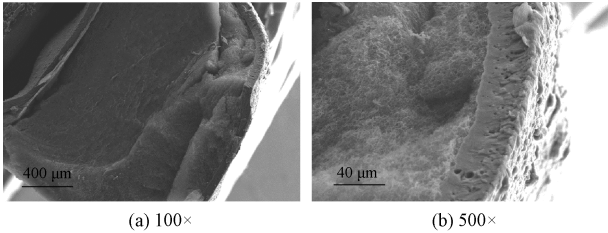


图 2 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维截面 SEM 图像

水凝胶纤维表面形貌如图 3 所示。由图 3 可见,纤维表面粗糙,存在大量突起和沟壑,突起是皮层中的温敏粉末团聚形成,沟壑是水凝胶纤维在 NaCl 溶液中浸泡过程中体积收缩形成。图 4(a)为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维截面某处的 SEM 图像,图 4(b)为该处截面的 EDS 图像。如图 4(b)所示,银元素在纤维芯层分布均匀,而水凝胶纤维中银元素仅由 AgNWs 提供,这证明 AgNWs 在纤维

芯层中分散均匀,可以相互连接以形成良好的导电通路。

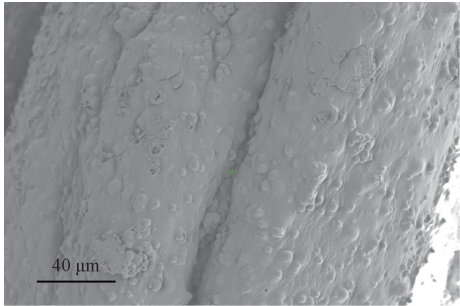


图 3 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维表面 SEM 图像

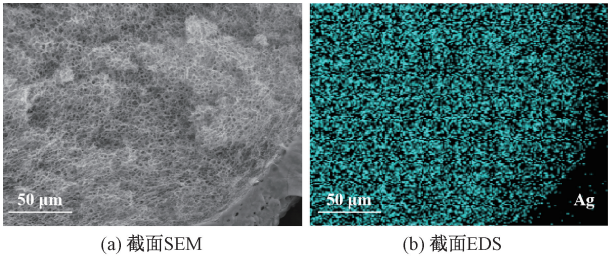


图 4 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维截面 EDS 图像

2.2 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维导电性能与机械性能

PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的导电能力由电子导电和离子导电共同构成。芯层中的 AgNWs 网络为电子快速移动提供了路径,但受限于水凝胶疏松多孔结构,许多 AgNWs 无法相互接触,极大地影响了电子传输;而自由离子有助于在未连接的 AgNWs 之间转移电子^[20],使导电通路完善。得益于 AgNWs 导电网络与自由离子间协同作用,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维具有优异的导电性能,平均电导率为 5.12 S/m。

图 5 为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维拉伸应力应变曲线。由图 5 可见:PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维平均断裂伸长率为 374%,平均拉伸强度为 3.65 MPa。PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维良好机械性能主要来自于致密的纤维皮层和保存液盐析效应,保存液中高浓度氯化钠使 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在浓度差作用下脱水,该过程减小了水凝胶纤维体积,提高了 PVA 基质密度,导致纤维拉伸强度提高,并使纤维表面形成沟壑结构,在拉伸情况下能发生更大的形变和应变^[21]。

2.3 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的温度传感性能

PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维温度传感性能是通过向水凝胶基材中加入各种不同颜色温敏粉

未实现,经过多次实验后发现,当红/绿/蓝温敏粉末混合比例为 1:2:4,混合温敏粉末添加量为 20 mg/mL 时,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在各个温度区间颜色差最为明显,温度传感性能最佳。

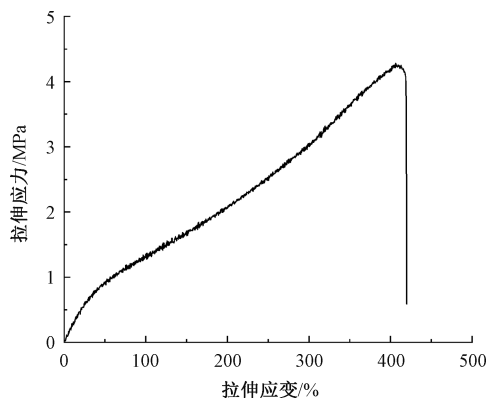


图 5 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维拉伸应力应变曲线

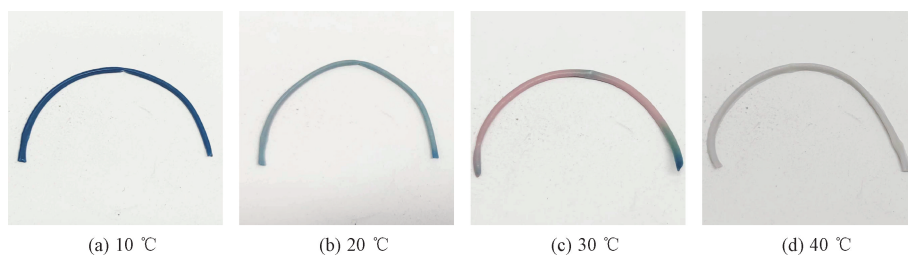


图 6 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维处于不同温度下的颜色

图 7 展示了 PVA-AgNWs@PVA 纤维织物对人体的温敏传感。如图 7 所示,将手指放置在 PVA-AgNWs@PVA 纤维织物表面 3 min 后,织物与手指接触部分出现了不同程度颜色改变。人体手部温度通常为 32~35 °C,因此织物与手指接触紧密部分已转变为淡红色,与手指侧边接触部分转变为蓝灰色,未与手指接触部分仍为深蓝色,这说明 PVA-AgNWs@PVA 纤维织物能对人体体温进行准确传感效果。该结果表明,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维及其织物在变色温度范围内,具有灵敏的温度传感效果,能直观且准确反应环境或被测物体的温度变化,相较于以往单功能水凝胶纤维传感效果更多样化,应用范围更广。

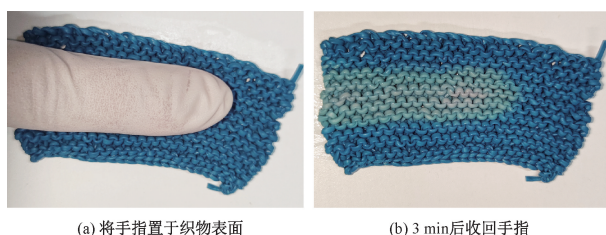


图 7 PVA-AgNWs@PVA 纤维织物对手指的温敏传感

图 6 为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在不同温度下的颜色变化。图 6 表明:水凝胶纤维颜色随环境温度变化而改变,在 10 °C 时为深蓝色,20 °C 时转变为蓝灰色,30 °C 时转变为淡红色,40 °C 时转变为灰白色;PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在环境温度小于 17 °C 时呈深蓝色;在环境温度为 18~27 °C 时呈蓝灰色;在环境温度为 28~35 °C 时呈淡红色;在环境温度大于等于 36 °C 时呈灰白色,每个温度段下 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维呈现的颜色区别明显,容易分辨;PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维具有优秀的温度传感灵敏性(± 1 °C)和温度传感可逆性,当环境温度由 40 °C 开始下降,水凝胶纤维的颜色也会从灰白色逐渐转变为深蓝色;水凝胶纤维的温度传感循环次数受温敏粉末变色寿命限制,能达到 5000 次。

2.4 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的拉伸传感性能

PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在受到拉伸时,离子的运动路径变长变窄,移动阻力增加,纤维电阻随应变缓慢增加;芯层中的刚性 AgNWs 网络被破坏,使纤维电阻随应变迅速增加,两者叠加使得纤维对拉伸形变反应灵敏。

图 8 为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的相对电阻随拉伸应变的变化曲线。如图 8 所示,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在拉伸过程中相对电阻的变化可分为 3 个部分:在小范围应变(0~200%)时, GF 为 2.61;当应变达到 200~400%时, GF 增加至 3.78;当应变超过了 400%, GF 进一步增加为 4.99。这表明 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在较宽的应变范围内具有优秀的传感效果。如表 1 所示,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的电导率与拉伸传感灵敏度优于大多数已报导的水凝胶基应变传感器。

如图 9 所示,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在 50%应变条件下,拉伸与释放过程响应时间为 600 ms 和 400 ms,证明纤维对拉伸刺激响应迅速,能对快速运动进行传感响应。

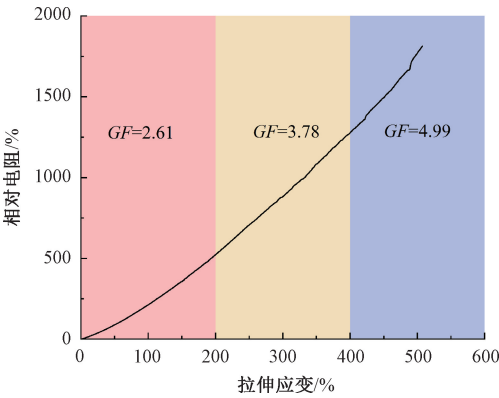


图 8 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的
相对电阻随拉伸应变的变化曲线

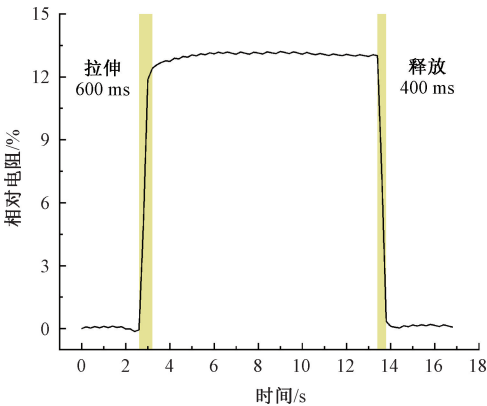


图 9 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维
在加载和卸载期间的响应时间

表 1 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维与其他水凝胶基应变传感器性能参数

水凝胶网络材料	初始电导率/(S·m ⁻¹)	应变系数
PVA/AgNWs	5.12	2.61(0~200%), 3.78(200~400%), 4.99(400%~500%)
Poly (NAGA-co-AAm) ^[22]	0.69	0.44~0.94
明胶 ^[23]	1.60	0.75(0~50%), 2.48(50%~200%)
SA/PEGDA ^[24]	0.77	1.04(0~50%), 1.87(50%~200%)
PI ^[25]	2.10	0.76
PVA/纳米纤维素 ^[26]	3.20	1.20(0~150%), 1.50(150%~300%)

图 10 为 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维从 100%应变开始,以每次 25%应变进行拉伸及释放时的相对电阻变化曲线。由于水凝胶纤维在被拉伸或释放至相同应变时,相对电阻值接近,因此相对电阻曲线呈现类阶梯状。结果表明,水凝胶纤维相对电阻变化与应变变化对应,纤维对拉伸应变传感稳定且可逆。

为了确定 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在不同应变条件下传感响应,测试了纤维在不同应变循环下纤维相对电阻变化,结果如图 11(a)所示。随着拉伸应变增大,相对电阻变化幅度也逐渐增加,并且相同应变下纤维每次循环相对电阻变化幅度相似,表现出优异的传感稳定性。PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在不同应变频率下纤维相对电阻变化如图 11(b)所示,在不同运动频率下纤维每次循环相对电阻变化幅度相同,纤维对拉伸应变传感

响应不受运动频率影响。以上结果表明,在高速运动条件下,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维仍能对拉伸应变进行稳定且准确传感响应。

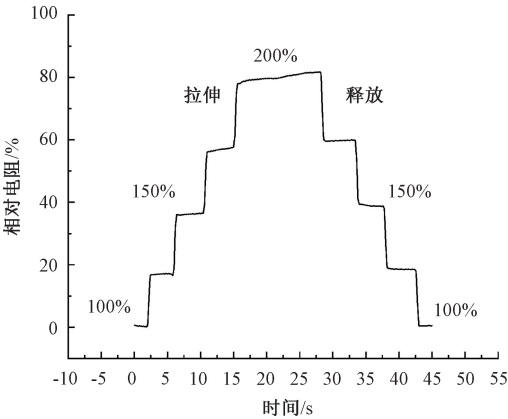
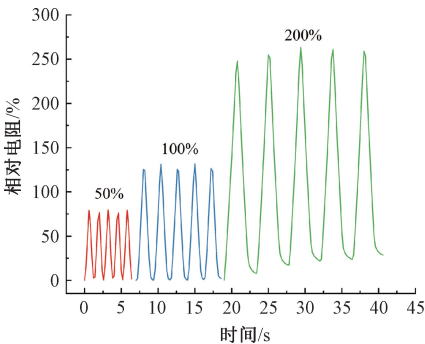
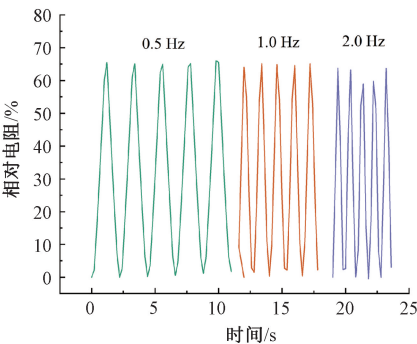


图 10 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维逐步伸长和
释放过程中相对电阻随应变的变化曲线



(a) 不同循环应变



(b) 不同循环频率

图 11 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在不同循环条件下相对电阻变化

为探究 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维的恢复性能,将其长时间拉伸后观察相对电阻变化的差异性,结果如图 12 所示。由图 12 可知:在 100%形变下保持 5 min 后,随着外力撤除,纤维相对电阻快速回到初始值,说明水凝胶纤维在长时间形变下仍具有优秀的恢复性能,由于水凝胶纤维在长时间形变后需要较少时间恢复至原始状态,因此释放过程的相对电阻曲线呈圆弧状。

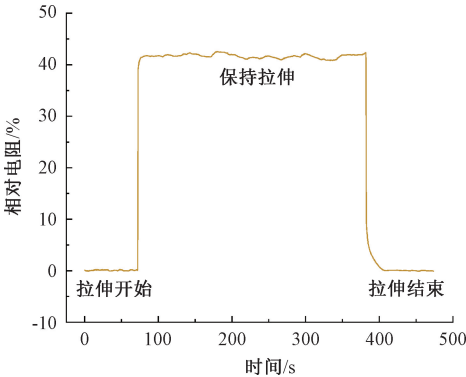
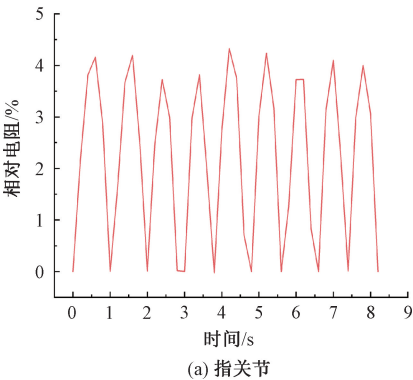


图 12 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在长时间拉伸过程中相对电阻变化曲线

图 13 为该纤维在 500 次拉伸应变循环过程中的相对电阻变化曲线。从图 13 可知:纤维相对电阻变化幅度在前 230 次循环中基本一致。随着循环次数继续增加,AgNWs 网络受到永久性破坏变得不再连续,使得释放状态下水凝胶纤维基础电阻值升



高,而拉伸状态下电阻值无明显变化,因此相对电阻变化幅度呈下降趋势。

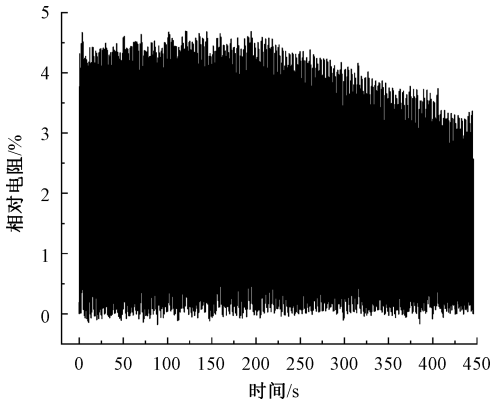


图 13 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在 500 次循环应变下相对电阻的变化

2.5 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维应用实例

将 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维分别黏附在受试者手指关节与手腕关节处,实时监测人体运动,结果如图 14 所示。图 14 表明:当关节弯曲时,水凝胶纤维相对电阻会随着关节运动同步增大;当关节舒展时,纤维的相对电阻会随着关节运动同步减小,并且在多次运动中保持着良好稳定性与规律性,PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维能对关节运动进行稳定且可重复的响应,因此,该材料在人体运动监测方面具有良好的应用效果。

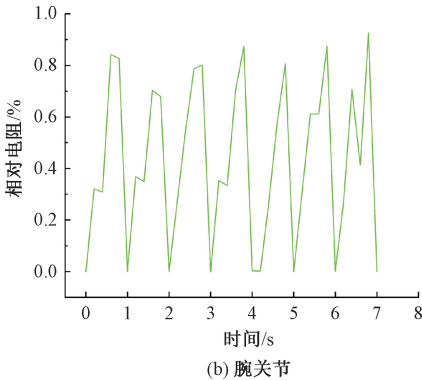


图 14 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维黏附在不同人体关节上相对电阻变化曲线

3 结 论

本文采用同轴湿法纺丝技术制备了 PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维,并对其传感性能进行了探究,主要结论如下:

a)PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维具有优异的机械性能(374% 和 3.65 MPa)和高电导率(5.12 S/m)。

b)PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在 18~35℃ 时能准确感应温度区间(深蓝色: <17℃; 蓝灰色: 18~27℃; 淡红色: 28~35℃; 灰白色: >36℃)。

c)PVA-AgNWs@PVA 水凝胶纤维在宽应变范围内(500%)具有高传感灵敏性($GF=3.58$),在长时间应变或高速运动情况下依旧能准确传感响应,并可用于监测人体运动。

参考文献:

- [1] 王思恒, 杨欣欣, 刘鹤, 等. 导电水凝胶的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2646-2664.
- [2] 鲁程程, 樊晓慧, 张玉红. 导电水凝胶的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2020, 38(2): 85-89.
- [3] 刘剑桥, 舒浩然, 王晓玲, 等. 导电水凝胶的构筑设计及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 182-190.
- [4] Han L, Yan L W, Wang M H, et al. Transparent, adhesive, and conductive hydrogel for soft bioelectronics based on light-transmitting polydopamine-doped polypyrrole nanofibrils[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(16): 5561-5572.
- [5] Liao M H, Liao H, Ye J J, et al. Polyvinyl alcohol-stabilized liquid metal hydrogel for wearable transient epidermal sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 47358-47364.
- [6] Liu X F, Kim J C, Miller A L, et al. Electrically conductive nanocomposite hydrogels embedded with functionalized carbon nanotubes for spinal cord injury[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(21): 17671-17681.
- [7] Yang X L, Cao L Q, Wang J D, et al. Sandwich-like polypyrrole/reduced graphene oxide nanosheets integrated gelatin hydrogel as mechanically and thermally sensitive skinlike bioelectronics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(29): 10726-10739.
- [8] Zhang Y Z, Wang Y, Cheng T, et al. Printed supercapacitors: materials, printing and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(12): 3229-3264.
- [9] 武慧. 基于同轴湿法纺丝导电复合纤维的制备及柔性传感器的应用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023: 5.
- [10] 高辉. 基于聚丙烯酰胺离子水凝胶的柔性自供电电子皮肤研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 15-16.
- [11] Agudelo J I D, Ramirez M R, Henquin E R, et al. Modelling of swelling of PVA hydrogels considering non-ideal mixing behaviour of PVA and water [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(25): 4049-4054.
- [12] 师璐, 汪伟. PVA/AgNWs 导电水凝胶微纤维的微流控制备及其性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2020, 43(5): 22-27.
- [13] 李胜优, 刘稼榕, 文豪, 等. 蚕丝基可穿戴传感器的研究进展 [J]. 物理学报, 2020, 69(17): 130-142.
- [14] Wang C, Li X, Gao E, et al. Wearable strain sensors: Carbonized silk fabric for ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors (Adv. Mater. 31(2016))[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2016, 28(31): 6639-6639.
- [15] Ma S Q, Wang X Y, Li P, et al. Optical micro/nano fibers enabled smart textiles for human-machine interface [J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(5): 1108-1117.
- [16] He Z L, Zhou G H, Byun J H, et al. Highly stretchable multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite fibers for ultrasensitive, wearable strain sensors [J]. Nanoscale, 2019, 11(13): 5884-5890.
- [17] Cheng Y, Wang R R, Zhai H T, et al. Stretchable electronic skin based on silver nanowire composite fiber electrodes for sensing pressure, proximity, and multidirectional strain[J]. Nanoscale, 2017, 9(11): 3834-3842.
- [18] Eom J, Jaisutti R, Lee H, et al. Highly sensitive textile strain sensors and wireless user-interface devices using all-polymeric conducting fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 10190-10197.
- [19] Darabi M A, Khosrozadeh A, Wang Y, et al. An alkaline based method for generating crystalline, strong, and shape memory polyvinyl alcohol biomaterials [J]. Advanced Science, 2020, 7(21): 1902740.
- [20] 赵玲玲. 多功能导电复合水凝胶的制备及其性能研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2021: 48.
- [21] Zhou Y, Wan C, Yang Y, et al. Highly stretchable, elastic, and ionic conductive hydrogel for artificial soft electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(1): 1806220.
- [22] Shuai L, Guo Z H, Zhang P, et al. Stretchable, self-healing, conductive hydrogel fibers for strain sensing and triboelectric energy-harvesting smart textiles[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105389.
- [23] Wu M, Wang X, Xia Y F, et al. Stretchable freezing-tolerant triboelectric nanogenerator and strain sensor based on transparent, long-term stable, and highly conductive gelatin-based organohydrogel [J]. Nano Energy, 2022, 95: 106967.
- [24] Song J C, Chen S, Sun L J, et al. Mechanically and electronically robust transparent organohydrogel fibers [J]. Advanced Materials, 2020, 32(8): e1906994.
- [25] Li M M, Chen X, Li X T, et al. Wearable and robust polyimide hydrogel fiber textiles for strain sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(36): 43323-43332.
- [26] Ye Y H, Zhang Y F, Chen Y, et al. Cellulose nanofibrils enhanced, strong, stretchable, freezing-tolerant ionic conductive organohydrogel for multi-functional sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(35): 2003430.