

文章编号: 1008-9357(2026)01-0034-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20251115001

羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸导电水凝胶的制备及其性能

陶卉¹, 张雨萱¹, 陈钰倩¹, 曹峥¹, 王东¹, 吴盾¹, 成骏峰¹, 陶国良¹, 刘春林²
(1. 常州大学材料科学与工程学院, 材料科学与工程国家级实验教学示范中心, 江苏常州 213164;
2. 常州大学怀德学院, 江苏靖江 214500)

摘要: 通过羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、丙烯酸(AA)和 Fe^{3+} 的“一锅法”自由基聚合制备了导电水凝胶。相互贯穿且协同作用的双交联微观结构赋予了该水凝胶良好的力学性能(拉伸强度112.8 kPa, 应变682.4%)和自愈合性能(72 h性能恢复到原来的95%);该水凝胶还具有优异的离子电导率(1.75 S/m)。所制备的水凝胶在传感器中使用表现出优异的灵敏度(应变因子(GF)为2.86, 应变为600%)、稳定性和耐久性,可用于监测人体运动,适用于多功能可穿戴传感器。本研究为制备基于CMC-Na的自愈合导电水凝胶提供了一条简单高效的合成途径。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 聚丙烯酸; 导电水凝胶; 可穿戴传感器; 自愈合

中图分类号: O63

文献标志码: A

Preparation of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Poly(acrylic acid) Conductive Hydrogel and Its Properties

TAO Hui¹, ZHANG Yuxuan¹, CHEN Yuqian¹, CAO Zheng¹, WANG Dong¹, WU Dun¹, CHENG Junfeng¹,
TAO Guoliang¹, LIU Chunlin²

(1. National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, Jiangsu, China)

Abstract: A conductive hydrogel was fabricated through a one-pot free-radical polymerization of sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na), acrylic acid (AA), and Fe^{3+} . The interpenetrating and synergistic double cross-linked microstructure endows the hydrogel with excellent mechanical properties (tensile strength of 112.8 kPa and strain of 682.4%) and self-healing performance (performance recovers to 95% of the original within 72 h). The hydrogel also exhibits excellent ionic conductivity (1.75 S/m). The integrated mechanical properties and ionic conductivity enable the as-prepared hydrogel to demonstrate high sensitivity (a gauge factor (GF) of 2.86 at 600% strain), stability, and durability in sensor applications, allowing it to monitor both large-scale and subtle human motions. These properties make the hydrogel suitable for multifunctional wearable sensors. Overall, this research provides a simple and efficient synthesis route for preparing self-

收稿日期: 2025-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(21704008); 江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX24_3162)

作者简介: 陶卉(1999—), 女, 江苏常州人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: lamhappy2010@163.com

通信联系人: 曹峥, E-mail: zcao@cczu.edu.cn

引用格式: 陶卉, 张雨萱, 陈钰倩, 曹峥, 王东, 吴盾, 成骏峰, 陶国良, 刘春林. 羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸导电水凝胶的制备及其性能 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 34-44.

Citation: TAO Hui, ZHANG Yuxuan, CHEN Yuqian, CAO Zheng, WANG Dong, WU Dun, CHENG Junfeng, TAO Guoliang, LIU Chunlin. Preparation of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Poly(acrylic acid) Conductive Hydrogel and Its Properties [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 34-44.

healing conductive hydrogels based on CMC-Na.

Key words: sodium carboxymethyl cellulose; poly(acrylic acid); conductive hydrogel; wearable sensor; self-healing

电子皮肤^[1]与可穿戴传感器^[2]等领域的快速发展,对兼具自愈合性、可拉伸性与高导电性的智能材料的需求日益迫切。水凝胶是一种由三维聚合物网络和大量水组成的柔软湿润材料^[3,4]。将导电材料与水凝胶直接复合制备的导电水凝胶具有良好的传感功能,可作为柔性传感材料。传统的导电水凝胶通常是通过引入导电材料(如石墨烯^[5]和聚吡咯^[6])使其具有优异的导电性能,但导电填料的固有刚性和分散性问题对水凝胶性能有双重制约,通常会导致水凝胶存在拉伸性有限、无法自愈合、不透明、回收率低等缺陷,这限制了它们在可视化穿戴传感器中的进一步应用。因此,人们越来越多地研究加入电解质盐作为导电供体的离子导电水凝胶,并以其取代传统的填料^[7]。离子导电水凝胶作为一种新型功能材料,具有透明度高、自愈合快和生物相容性好的优势,现已广泛应用于软触摸面板^[8]、湿度信息检测^[9]等。引入离子不仅能够让水凝胶获得卓越的导电性能,还能提升其力学性能。铁离子与聚合物链之间的离子键和金属配位键可有效增强水凝胶的力学性能。Liu等^[10]制备了聚丙烯酰胺、羧甲基壳聚糖和单宁酸复合水凝胶,通过将其浸泡于氯化铁溶液中,与 Fe^{3+} 交联,使其电导率高达 6.42 S/m 。

为了进一步提高离子水凝胶的机械强度和导电性,科学家们还尝试将其与生物质材料复合。纤维素因具有优异的生物相容性、丰富的官能团和较高的机械强度而被广泛用于制备导电水凝胶。Wang等^[11]引入共价交联和离子交联构建了羧甲基脱乙酰壳多糖/烯丙基缩水甘油醚导电水凝胶,具有优异的压应力,可以在 $0.4\sim 8000\text{ kPa}$ 的压力范围内用作接触传感器,但其拉伸强度仅为 20 kPa ,这是因为壳聚糖的低溶解度和溶液的高黏度导致生成的水凝胶物理网络脆弱。羧甲基纤维素(CMC)通过羟基和羧基与聚合物链段形成丰富的氢键,从而改善内部凝聚力,增强机械强度。另外,CMC易溶于水,其生物相容性和环境友好性使其适合与人体皮肤直接接触,更适用于可穿戴传感器^[12]。

探索一种简单、经济、易于加工的离子导电水凝胶制备方法也是一项挑战。迄今为止,离子导电水凝胶的制备主要通过将水凝胶浸泡在高浓度盐溶液中以提高导电性,但长时间浸泡会影响水凝胶的力学性能。我们采用直接加入六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的方法,避免了这个弊端;同时,采用羧甲基纤维素钠(CMC-Na,分子链上带有强亲水性的钠离子)赋予水凝胶更好的稳定性、导电性以及灵敏性。本文采用“一锅法”制备了一种具有优异的传感性能、自愈合性能、高导电性的多功能可穿戴传感器双网络水凝胶(CMC-Na/PAA/ Fe^{3+} 离子导电水凝胶)。化学交联网络和可逆的动态交联网络相互贯穿、相互协同,显著增强了水凝胶的力学性能和自愈合性能。所制备的自愈合导电水凝胶还表现出良好的传感性能,可以制作成柔性传感器,用于检测人体运动的电信号。本研究为智能可穿戴电子产品中可拉伸和自愈合导电水凝胶的设计提供了一条有效的途径。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

CMC-Na(黏度 $800\sim 1200\text{ mPa}\cdot\text{s}$)、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, $w\geq 99\%$)、过硫酸钾(KPS,分析纯, $w\geq 98\%$):国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸(AA):分析纯,色谱纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA, $w=98\%$):北京百灵威科技有限公司;MEM(Minimum Essential Medium)培养基、3-(4,5-二甲基噻唑-2)-2,5-二苯基四氮唑溴盐(MTT)和磷酸盐缓冲溶液(PBS):生物试剂,北京兰杰柯科技有限公司;二甲基亚砷(DMSO):生物试剂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用美国热电尼高力仪器公司 Nicolet Avatar 370 型红外光谱仪,将水凝胶样品放入冷冻干燥机中干燥 2 d ,取出后将样品脆断,取 $1\sim 2\text{ mg}$ 样品与 200 mg 纯KBr均匀研磨,置于模具中压成片状,然后将其放入样品池中测试。

扫描电子显微镜(SEM):采用日本电子株式会社 JSM-IT 100 型扫描电子显微镜,在 10 kV 的加速电压下,对冻干水凝胶的断裂面的形貌和微观结构进行分析。在测试前,将水凝胶放入冰箱冷冻,然后在真空冷冻干

燥机(-50 °C)中低温冷冻干燥。在观察之前,使用离子溅射仪在样品表面镀上一层金。

X 射线光电子能谱(XPS):采用美国赛默飞 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对样品的元素组成及价态进行分析。

电导率(σ):采用广州四探针科技公司 SX 1934 数字四点探针测试仪,在室温下测试样品在湿态下的电导率。为了保证准确度,进行了 3 次测试,使用平均值来评估水凝胶的电导率。

力学性能:采用日本津岛公司 AGX 型万能试验机,在室温条件下,以 50 mm/min 的拉伸速率对矩形水凝胶样品(长 40 mm、宽 20 mm 和厚 2 mm)进行应力-应变测试及循环拉伸测试。弹性模量通过计算其应力-应变曲线的线性区域(应变范围在 0~15%)的斜率获得。通过积分计算应力-应变曲线下方的面积来评估韧性。根据加载、卸载曲线之间的滞后面积来计算耗散能。测量 3 个样品,并用平均值来评价性能。

动态流变测试:采用苏州赛恩斯仪器有限公司 Anton Parr MCR301 型旋转流变仪,用应变(γ)扫描法(γ 从 1% 到 1000%)记录临界应变点的值。然后在固定的角频率(1 rad/s)下进行交替应变扫描实验,以测试其自愈行为。最后将应变从小应变($\gamma=1\%$, 每个间隔 100 s)切换为大应变($\gamma=1000\%$, 每个间隔 100 s),进行 4 次循环。

细胞形貌:采用奥林巴斯株式会社 CKX53 型倒置显微镜观察死/活细胞的形貌。

吸光度:采用赛默飞世尔科技公司 Varioskan LUX 型荧光酶标仪,测试样品在 570 nm 处的吸光度。

1.3 实验步骤

1.3.1 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的制备 本实验采用一锅法聚合策略。首先,在 50 °C 恒温 30 min,搅拌下将 0.15 g CMC-Na 溶解在 15 mL 去离子水中,在磁力搅拌器 1 500 r/min 的搅拌下将 4.5 g AA 和不同质量的 FeCl₃·6H₂O 加入到 CMC-Na 溶液中至完全溶解;然后,加入 6.75 mg MBA 作为交联剂,接着加入 0.06 g KPS 作为引发剂以引发共聚。将预聚溶液注入聚四氟乙烯模具(120 mm × 120 mm × 15 mm)中。最后,将样品置于 70 °C 的烘箱中 2 h,得到 CMC-Na/PAA/Fe³⁺多功能水凝胶。根据加入的 FeCl₃·6H₂O 质量(0, 0.012, 0.016, 0.020, 0.024, 0.028 g),制备得到的 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶分别命名为:CMC-Na/PAA/Fe₀³⁺, CMC-Na/PAA/Fe_{0.012}³⁺, CMC-Na/PAA/Fe_{0.016}³⁺, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺, CMC-Na/PAA/Fe_{0.024}³⁺, CMC-Na/PAA/Fe_{0.028}³⁺。

1.3.2 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的传感性能测试 用计算机连接的数字万用表(Keithley 2000, TEKTRONIX)来测试 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的传感能力,记录水凝胶传感器在不同拉伸作用下相对电阻($\Delta R/R_0$)的变化,该水凝胶中水的质量分数控制为 75%。

$$\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\sigma = L/(R_0 A) \quad (2)$$

其中: R_0 、 R 分别为无应变、有应变时水凝胶的电阻; A 为水凝胶的横截面积, L 为每对电极之间的距离。

应变因子(GF)可用于定量评价水凝胶电阻的应变敏感性,其计算公式如下:

$$GF = (R - R_0)/(R_0 \varepsilon) \quad (3)$$

其中: ε 为外加应变。将 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶贴于人体皮肤,监测人体轻微和剧烈运动时 $\Delta R/R_0$ 的变化,并测试了自愈后 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶对人体轻微运动的敏感性能以及耐久性能。

1.3.3 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的自愈性能测试 将 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶切割成 2 个部分,然后在室温(相对湿度 75%)下,在没有任何外部环境刺激的情况下手动黏附。手机拍摄的光学图像记录了 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶自愈后的拉伸性能。此外,用万能试验机记录了自愈后 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的最大拉伸应力和应变。用四探针设备检测了 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶在不同时间自愈作用下的导电性能,并通过动态流变测试来分析 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶的自愈性能。

1.3.4 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的生物相容性测试 采用甲基噻唑基四唑(MTT)法检测 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的细胞毒性。取对数生长期的 L929 细胞,调整好细胞计数后置于 96 孔板中,设置 7 个质量浓度梯度。将细胞放入培养箱(37 °C, $\varphi=5\%$ 的 CO₂)培养至细胞贴壁。每孔加入 10 μ L MTT 溶液避光继续培养 4 h,加入 100 μ L DMSO,振荡溶解后用酶标仪测试 570 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的合成与机理

CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的制备过程与机理如图 1 所示。在制备过程中, 氢键和多个动态金属配位相互作用参与了网络的构建, 从而赋予水凝胶多功能性。首先, 线性 PAA 链与 MBA 化学交联, 构建了第 1 个网络, 该网络维持永久致密的骨架, 并且可以在施加外部载荷后有效地耗散能量。其次, Fe³⁺与 PAA、CMC-Na 的羧基及羟基的动态金属配位形成可逆的松散网络, 赋予所制备的水凝胶自愈合性能、可拉伸性和导电性能。另外, Na⁺的存在可进一步增强水凝胶的导电灵敏性。

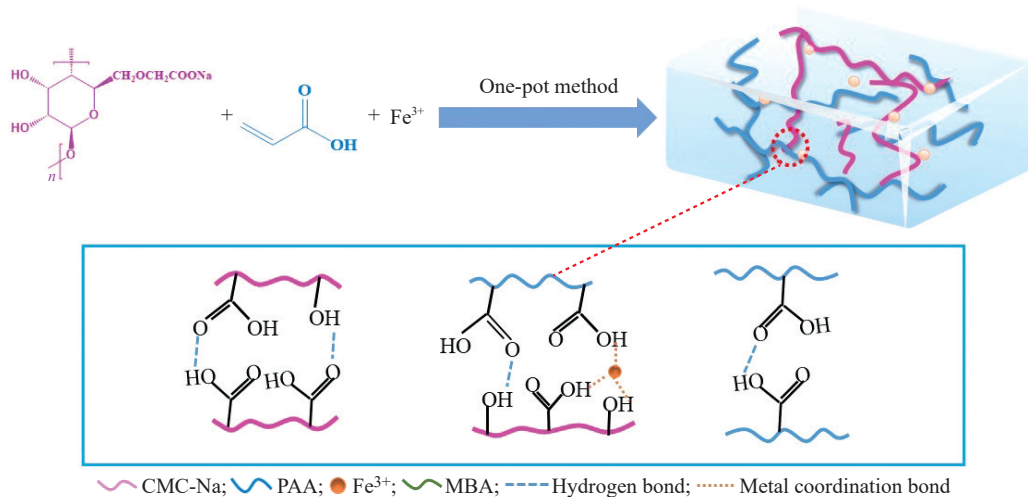


图 1 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的制备过程与机理

Fig. 1 Preparation process and mechanism of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels

2.2 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的组成与结构

CMC-Na/PAA/Fe³⁺的冷冻干燥水凝胶的微观结构如图 2(a、b)所示。在 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶中观察到互连的多孔网络。动态交联形成的致密多孔网络有利于增强水凝胶的拉伸性和韧性。FT-IR 谱图(图 2(c))证实了氢键和配位键的存在。由图 2(c)可见, 在 3460 cm⁻¹处出现了典型的 O—H 伸缩振动峰, 而在 CMC-Na/PAA/Fe³⁺的谱图中 O—H 伸缩振动特征峰移至 3437 cm⁻¹, 表明体系中 CMC-Na 和 PAA 之间存在氢键。1606 cm⁻¹处 AA 的 C=O 伸缩振动峰和 1725 cm⁻¹处 CMC-Na 的 C=O 非对称伸缩振动峰都移至 1699 cm⁻¹, 表明该体系在 -COO⁻与 Fe³⁺之间形成了离子配位键。

如图 2(d~f)所示, 在 XPS 光谱中观察到 Fe、C、Na 和 O 元素的信号, 974.6 eV 的结合能归因于与羧基配位的 Fe(III), 284.8 eV 处的结合能对应于水凝胶中的 C—C 和 C—H 基团, 286.2 eV 处的结合能对应 C—O 基团, 在 288.8 eV 处的结合能归属于 C=O 基团^[13]。

2.3 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的力学性能及导电性能

Fe³⁺的引入显著提高了水凝胶的力学性能以及导电性能。如图 3 所示, CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的应力、应变和电导率随着 Fe³⁺含量的增加而增强然后再减弱。Fe³⁺与聚合物链上的羧基和羟基形成金属配位键, 使得交联密度增加, 从而增强其力学性能和导电性能。Fe³⁺与羧基有 3 种配位形式: 单配位、双配位和三配位。当 Fe³⁺含量较高时, Fe³⁺和羧基倾向于单配位和双配位, 其配位作用弱于三配位, 导致力学性能和电导率较低。因此, CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的力学性能及导电性能最显著, 拉伸强度为 112.8 kPa, 伸长率为 682.4%, 弹性模量为 0.42 MPa, 电导率为 1.75 S/m。与最近几年发表的水凝胶传感器相比(表 1), CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶的拉伸强度比 PAM-Lignin-LM 水凝胶^[14]更大, 离子电导率比 PVA/O-carboxymethyl chitosan/AgNPs/ZnSO₄/1,3-propylene glycol 水凝胶^[15]更高, 伸长率是 AL-Fe³⁺/PAA^[16]水凝胶的 2 倍。因此, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶能满足可穿戴传感器的需求。

良好的力学性能保证了柔性传感器的稳定运行, 有助于防止其在使用过程中过早失效, 良好的导电性能则保证了柔性传感器的灵敏度。如图 4(a~c)所示, 本文所制备的水凝胶可以很容易地打结、扭曲、拉伸而

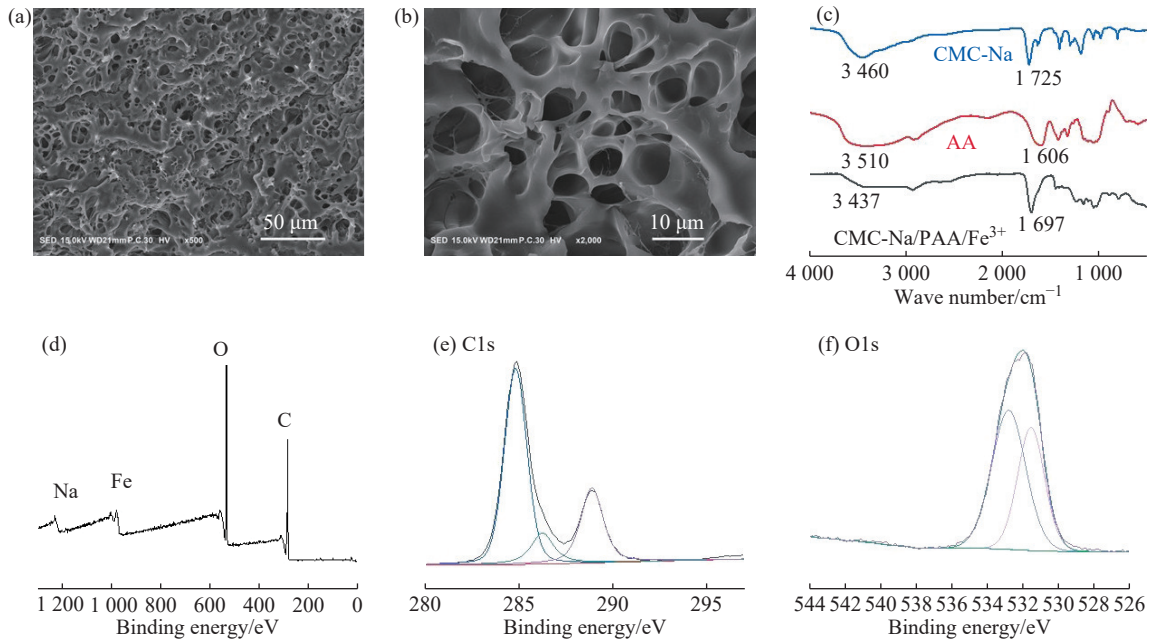


图 2 (a, b) CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的 SEM 照片; (c) CMC-Na、AA 以及 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的 FT-IR 谱图; CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的 (d) XPS 全谱以及 (e) C1s, (f) O1s 的 XPS 图谱

Fig. 2 (a, b) SEM images of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels; (c) FT-IR spectra of CMC-Na, AA and CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels; (d) XPS full spectrum and XPS spectra of (e) C1s, (f) O1s of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels

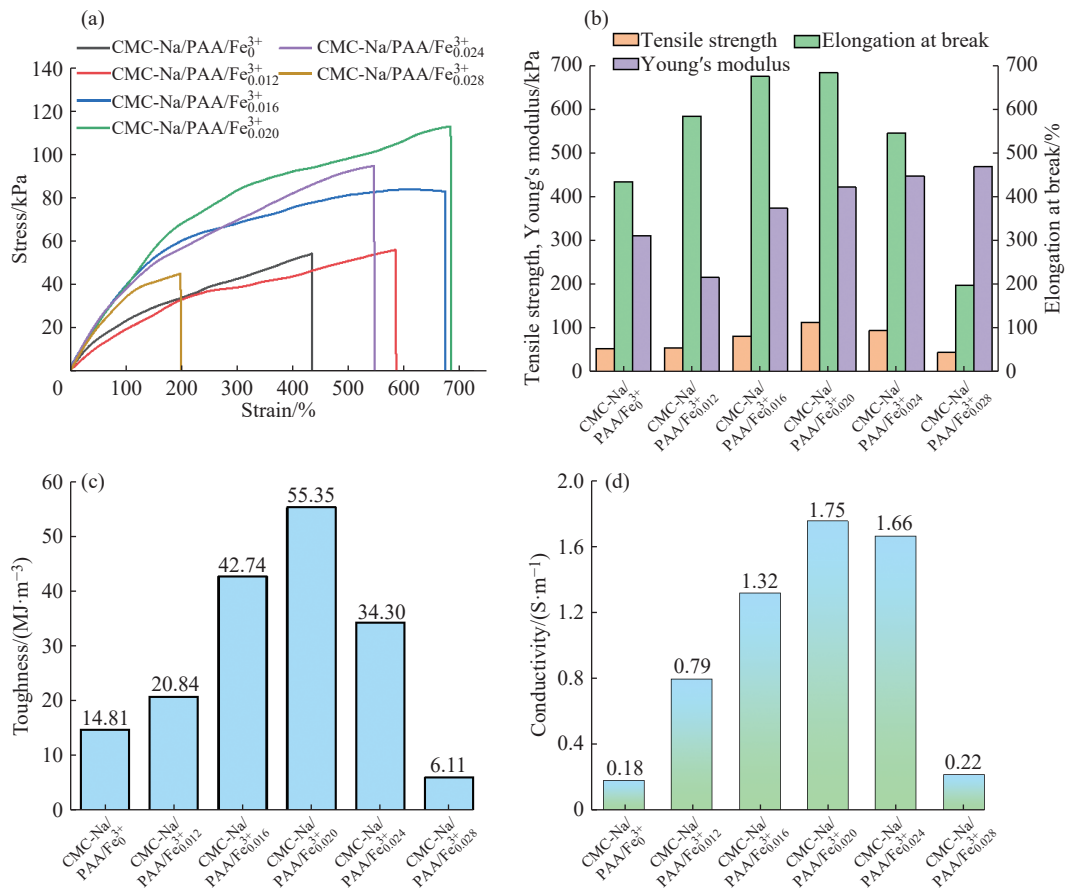


图 3 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的 (a) 应力-应变曲线; (b) 最大应力应变和杨氏模量; (c) 韧性; (d) 电导率

Fig. 3 (a) Stress-strain curves; (b) Maximum stress-strain and Young's modulus; (c) Toughness; (d) Electrical conductivity of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels

表 1 CMC-Na/PAA/Fe³⁺_{0.020} 水凝胶与文献报道的水凝胶的性能比较

Table 1 Property comparison of CMC-Na/PAA/Fe³⁺_{0.020} hydrogel with the reported hydrogels in the literature

Hydrogel	Fracture stress/kPa	Fracture strain/%	Conductivity/(S·m ⁻¹)	Ref.
CCH-TENG	23	201	1.48	[11]
PAM-Lignin-LM hydrogel	23.7	176	0.29	[14]
PVA/O-carboxymethyl chitosan/AgNPs/ZnSO ₄ /1,3-propylene glycol	2.2×10 ³	407	1.4	[15]
AL-Fe ³⁺ /PAA hydrogels	38	330	1.6	[16]
CMC-Na/PAA/Fe ³⁺ _{0.020}	112.8	682.4	1.75	This work

不断裂, 还可以拉起一部 200 g 的手机, 进一步说明了所制备的水凝胶具有良好的力学性能。用所制备的水凝胶组装成导电通路, 可以让 LED 灯亮起(图 4(d)), 这也进一步说明了所制备的水凝胶具有优异的导电性能。图 4(e、f)显示了 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶在无间隔的 10 次加载-卸载循环下的抗疲劳性能。第 1 次循环后, CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的迟滞回线和最大应力出现了显著下降。具体表现为, 在第 1 次加载-卸载循环中, CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的能量耗散为 2.16 kJ/m³, 拉伸强度为 48.2 kPa, 高于第 2 次循环数据 (能量耗

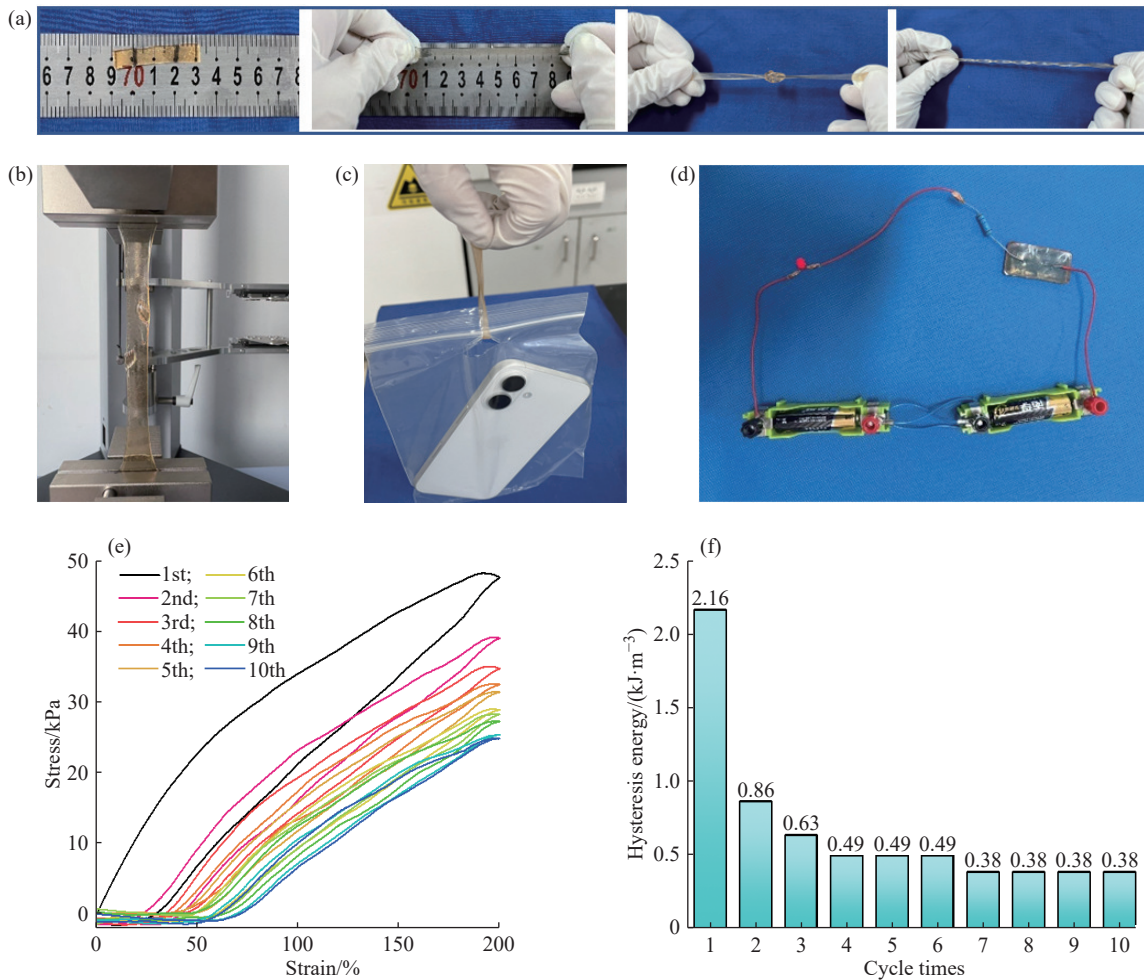


图 4 (a)水凝胶拉伸至 400% 不断裂, 扭转 720° 而不撕裂且能打结后再拉伸的照片; (b)水凝胶拉伸过程的数字照片; (c)CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶能承重一部 200 g 手机的照片; (d)水凝胶导电的光学图像; (e)CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶在 200% 应变下连续循环 10 个周期测试的加载-卸载曲线; (f)每个循环对应的滞回耗散能

Fig. 4 (a) Photos of the hydrogel stretched to 400% without breaking, twisted 720° without tearing and still able to be knotted and then stretched; (b) Digital photos of the stretching process of the hydrogel; (c) Photo of the CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel supporting a 200 g mobile phone; (d) Optical image of the hydrogel's electrical conductivity; (e) Loading and unloading curves of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogels tested for 10 consecutive cycles at 200% strain; (f) Corresponding hysteresis energy in every cycle

散 0.86 kJ/m^3 , 拉伸强度 39.1 kPa)。这一结果是由于非共价网络在第 1 次加载-卸载循环中发生了严重的内部断裂, 并且断裂后不能立即恢复。在第 2 次加载-卸载循环中, CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶的变形和强度下降很小, 表明第 1 次循环后水凝胶具有良好的形状恢复性能和抗疲劳性能, 这种恢复行为可归因于物理网络的可逆特性。

2.4 CMC-Na/PAA/Fe³⁺离子导电水凝胶的传感性能

应变因子是评估应变传感器灵敏度的关键指标。对于 CMC-Na/PAA/Fe³⁺水凝胶, 在 $0 \sim 250\%$ 应变范围内的 GF 值稳定在 1.15; 在 $250\% \sim 600\%$ 应变范围内, GF 值显著增加到 2.41(图 5(a)), 表现出良好的应变敏感性。GF 值随着拉伸应变($0 \sim 600\%$)的增加而增加, 这说明了该传感器的拉伸应变传感范围很广。

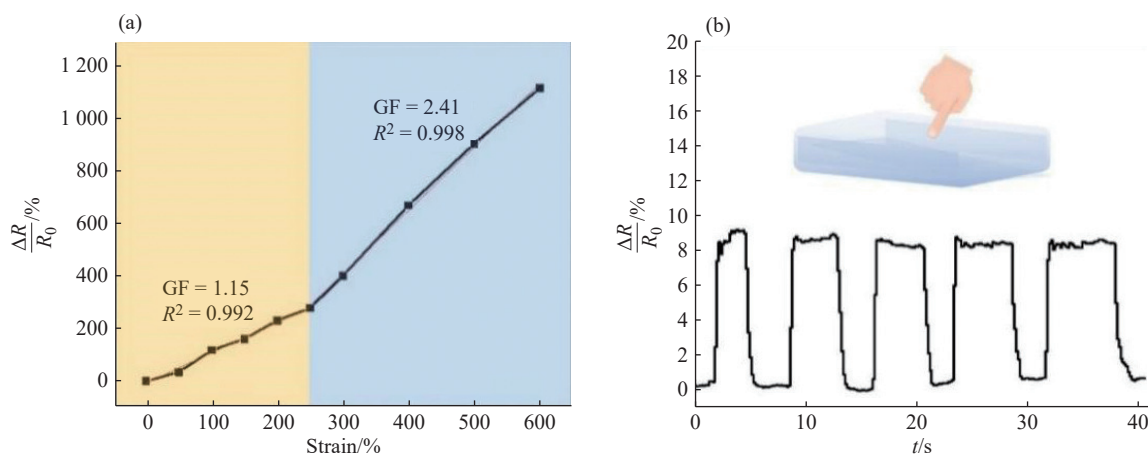


图 5 (a) CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶在 $0 \sim 600\%$ 应变的相对电阻变化; (b) 手指按压 5 次水凝胶表面的相对电阻变化
Fig. 5 (a) Relative resistance changes of CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ hydrogel under $0 \sim 600\%$ strain; (b) Relative resistance changes of the hydrogel surface when the finger presses 5 times

将 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶制成柔性传感器, 可用作压力传感器, 用于检测手指的触摸。手指按压水凝胶表面时(图 5(b)), $\Delta R/R_0$ 迅速增大。当压力消失时, $\Delta R/R_0$ 迅速恢复到 0。一连 5 个接触周期平稳, 证明了传感器的灵敏度和恢复能力。因此, 本文所制备的水凝胶组装的传感器可应用于手指触摸按压检测, 这使得将其组装成触觉面板来制造智能可穿戴传感器成为可能。

CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶制备的传感器还可用于监测人体运动, 将其固定在手指上, 通过检测电信号的变化记录手指运动过程。由图 6(a)可以看出, 手指快速弯曲 45° 然后伸直时, 随着手指的弯曲或伸直, 电信号 $\Delta R/R_0$ 迅速增大或减小, 整个过程呈现波浪状。当手指进行 90° 弯曲运动时, 波浪状电信号迅速拔高, 并且每个周期的电信号几乎没有任何迟滞, 这得益于传感器的可靠性和灵敏度。手指弯曲不同角度 (30° 、 45° 、 60° 、 75° 、 90°) 的传感测试如图 6(b) 所示。当手指从 0° 弯曲到 90° , 并逐步返回到 0° 时, $\Delta R/R_0$ 会变化到相应的精确值, 并保持恒定, 直到下一个动作发生。因此, 整个过程精准呈现梯田状。该传感器还被用于检测动作幅度较大的运动的电信号。图 6(c, d, e) 分别给出了手腕、手肘、膝关节运动的传感测试结果。随着手腕、手肘、膝关节的运动, 均检测到可重复且规则的电信号。以上结果表明, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶可以检测人体运动的电信号。

2.5 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺离子导电水凝胶的自愈合性能

自愈性作为水凝胶的一项重要性质, 尤其是在柔性穿戴传感器的使用寿命方面起着重要作用^[17]。具有自主愈合特性的水凝胶的愈合性能可归因于非共价键(氢键、疏水相互作用、结晶、主客体相互作用)或动态共价键的存在^[18]。通常非共价键或动态共价键在水凝胶的整体交联网络中比例越高, 其愈合效率越高。然而, 在水凝胶愈合过程中刚性网络的减少会导致其力学性能降低。因此, 在自主愈合的水凝胶中调节愈合效率与力学性能之间的平衡是一项挑战。

基于 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺水凝胶的自愈合实验结果, 材料在受损后的力学性能恢复呈现显著的时间依赖性(图 7(b))。在 48 h 时, 该水凝胶拉伸应变恢复到原来的 80.0% , 拉伸强度恢复到原来的 82.4% 。在 72 h 时, 力学性能几乎恢复到初始水平, 拉伸强度为 111.1 kPa (恢复到原来的 98.4%), 断裂伸长率为 649.3% (恢复到

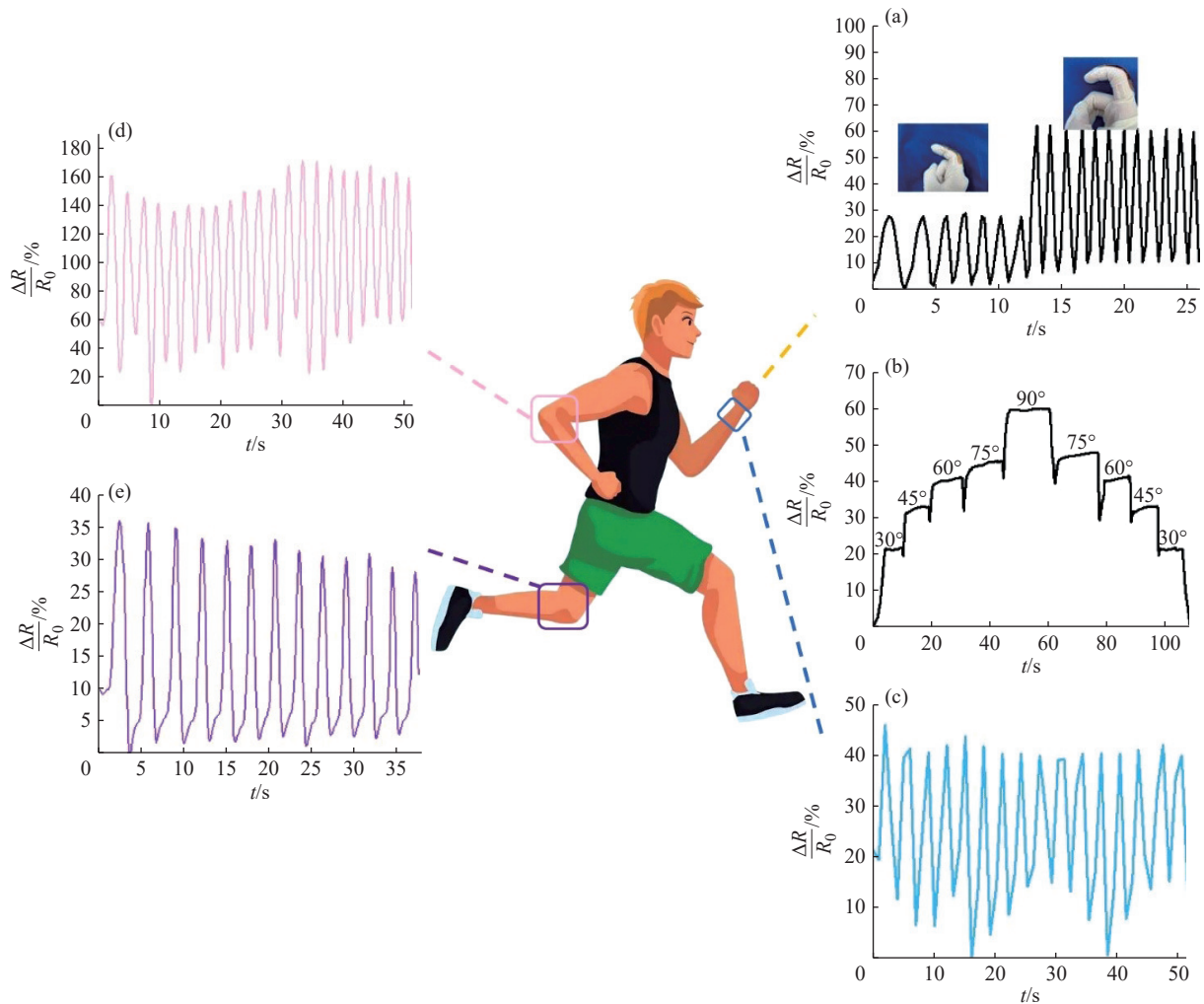


图6 (a)手指弯曲45°和90°的电信号;(b)手指弯曲不同角度的传感测试(30°、45°、60°、75°、90°);(c)检测手腕运动的电信号;(d)检测手肘运动的电信号;(e)检测膝关节运动的电信号;

Fig. 6 (a) Electrical signals of the finger bent at 45° and 90°; (b) Sensor tests at different finger bending angles (30°, 45°, 60°, 75°, 90°); (c) Electrical signals detecting wrist movements; (d) Electrical signals detecting elbow movements; (e) Electrical signals detecting knee joint movements

原来的 95.0%), 这表明动态交联网络在长期愈合中趋于完善。该水凝胶的快速自愈能力源于 Fe^{3+} 与羧基的动态配位键重组。 Fe^{3+} 在 24 h 内优先与 PAA 链形成配位, 快速恢复材料刚性, 使得拉伸强度提升了近 5 倍, 此过程符合金属配位键的快速动态平衡特性。CMC-Na 的羟基与 PAA 链的次级氢键则需要更长时间来完成三维网络重构, 并逐步恢复柔性, 才能使断裂伸长率恢复至接近初始值。图 7(c) 显示了 CMC-Na/PAA/ $\text{Fe}_{0.020}^{3+}$ 水凝胶在不同愈合时间下的电导率。电导率恢复的趋势与力学性能恢复的趋势一致, 表明动态交联网络的重建在导电性和机械稳定性上实现了统一调控。水凝胶愈合后的应变宽度和敏感度水平(图 7(d)) 显示, 准确识别了应变从 50% 到 150% 下的机械形变。结果表明, 随着水凝胶应变的增加, 相对电阻变化逐渐增大, 愈合的水凝胶在其应变响应中保留了出色的应变宽度。自愈水凝胶的应变敏感度仍然是确保柔性水凝胶传感器长期有效性的关键因素。如图 7(e, f) 所示, 自愈水凝胶仍然可以使 LED 灯亮起, 也能根据相对电阻波动的强度来识别手指关节运动。同时, 自愈水凝胶传感器具有与初始传感器相似的可重复和规则的电信号, 表明修复后的传感器也可以用类似的电信号监测人体运动。这一结果表现了自愈水凝胶的应变敏感水平, 也为柔性应变传感器长时间稳定和高效监测提供了保证。如图 7(g) 所示, 将传感器在 50% 的拉伸应变下拉伸 40 个周期, 进一步揭示了其在拉应力下良好的传感稳定性。

CMC-Na/PAA/ $\text{Fe}_{0.020}^{3+}$ 水凝胶的自愈合性能如图 8(a) 所示。CMC-Na/PAA/ $\text{Fe}_{0.020}^{3+}$ 水凝胶临界点约为 782.7%, 当应变超过临界应变点时, 储能模量(G')显著下降, 表明凝胶结构被破坏。本文还进行了交替应变测试, 以研究水凝胶网络的断裂和愈合, 结果如图 8(b) 所示。当应变为 1% 时, G' 大于损耗模量(G''), 表明水凝胶网络稳

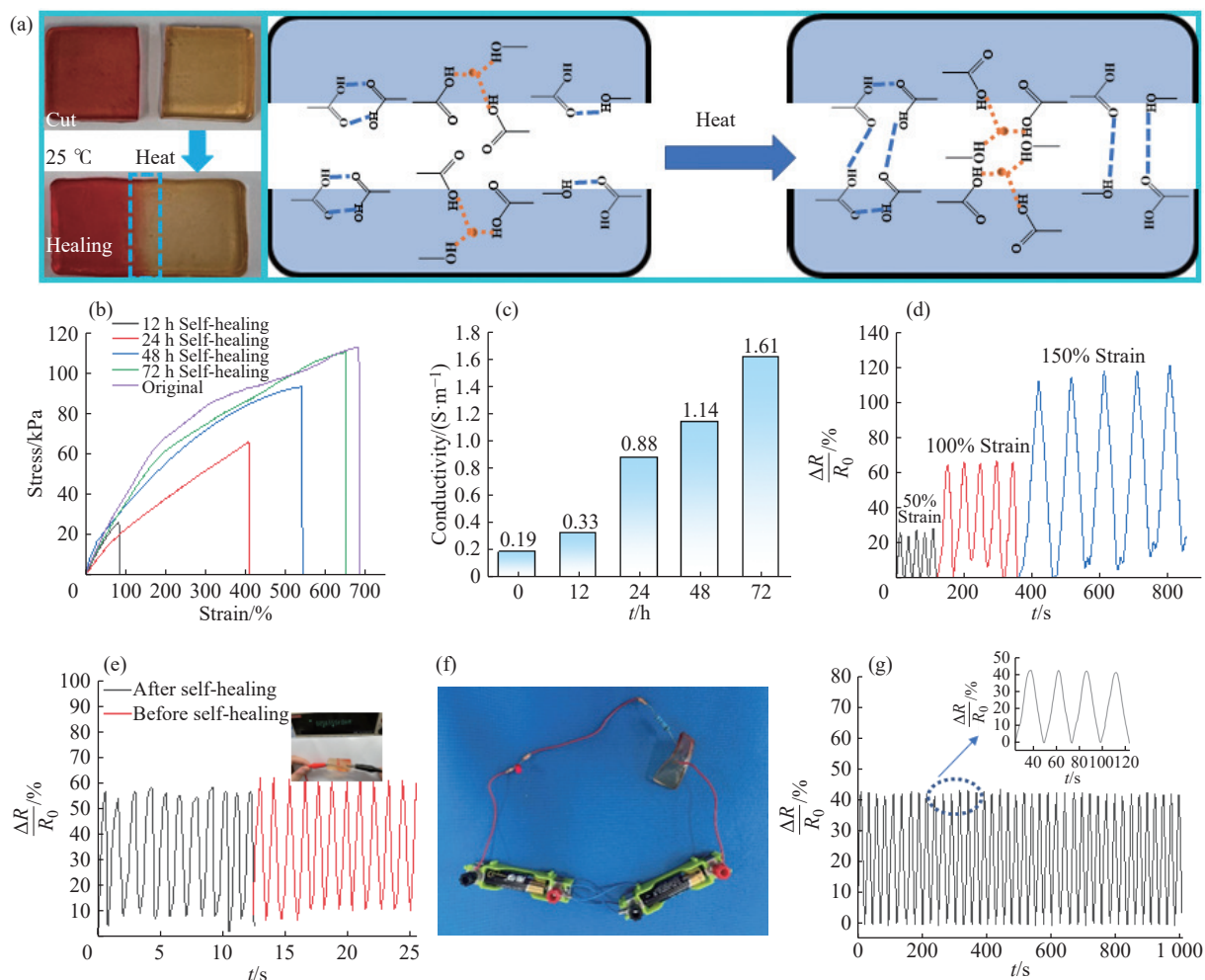


图 7 (a) CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶愈合过程示意图和愈合过程机理; 不同时间自愈合下 CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶的 (b) 拉伸性能与 (c) 电导率; (d) 72 h 自愈合后 CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶 50%~150% 应变的相对电阻变化; (e) CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶 72 h 自愈合后和自愈合前手指弯曲电信号对比图; (f) CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶自愈合后导电的光学照片; (g) CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶自愈合后连续 40 次拉伸、应变 50% 的相对电阻变化

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the healing process and mechanism of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel; (b) Tensile properties and (c) electrical conductivity of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel at different self-healing time; (d) Relative resistance changes of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel at 50%—150% strain after 72 h self-healing; (e) Comparison of finger bending electrical signals before and after 72 h self-healing of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel; (f) Optical images of conductive hydrogel of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel during self-healing; (g) Relative resistance changes of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel after self-healing with 50% strain stretched continuously for 40 cycles

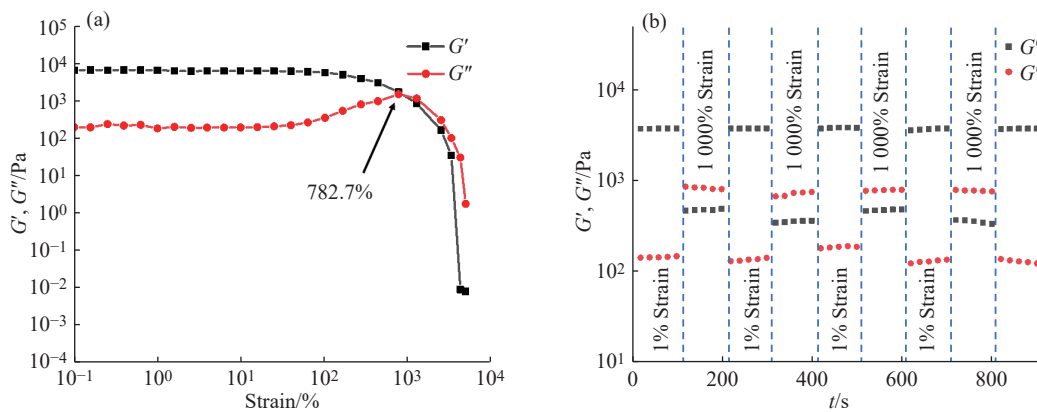


图 8 (a) CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶的应变扫描; (b) 当 CMC-Na/PAA/Fe³⁺ 水凝胶承受 1% 与 1000% 的交替应变扫描时, 水凝胶的自愈合性能

Fig. 8 (a) Strain scanning of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel; (b) Self-healing performance of CMC-Na/PAA/Fe³⁺ hydrogel when subjected to alternating strain scans of 1% and 1000%

定。当应变达到 1000% 时, G' 明显下降, 且 G'' 大于 G' , 表明水凝胶网络断裂, 已发生固-液转变。在 1 rad/s 固定频率下经过 4 次重复的自愈循环, 水凝胶的模量都能得到恢复。这表明 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶具有良好的自愈合性能。

2.6 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 离子导电水凝胶的生物相容性

体外细胞生物相容性是评估水凝胶是否适用于人体皮肤可穿戴传感器的重要指标。图 9(a, b, c) 显示了 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶对 L929 细胞的毒性测试结果。与阴性和阳性对照组相比, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶对细胞无破坏, 且形态正常。对不同质量浓度的凝胶溶液进行 L929 细胞的存活率测试, 结果如图 9(d) 所示, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶对细胞的毒性均很低, 细胞存活率均达到了 90% 以上, 满足人体可穿戴器件对细胞存活率 70% 以上的要求。因此, CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶的生物相容性良好, 适合与人体皮肤直接接触, 能适用可穿戴传感器。

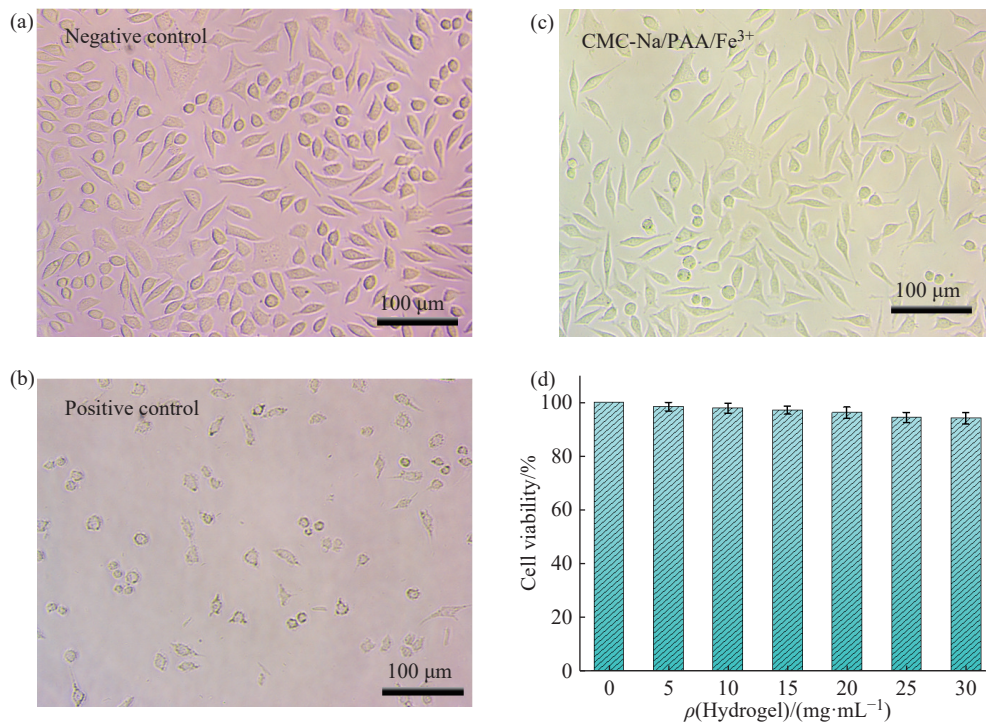


图 9 CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶的细胞毒性测试: (a) 细胞的阴性对照组; (b) 细胞的阳性对照组; (c) CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ 水凝胶对细胞的毒性; (d) 不同质量浓度的水凝胶溶液的细胞存活率

Fig. 9 Cytotoxicity test of CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ hydrogel: (a) Negative control image of cells; (b) Positive control image of cells; (c) Cytotoxicity of CMC-Na/PAA/Fe_{0.020}³⁺ hydrogel to cells; (d) Cell viability of gel solutions at different mass concentrations

3 结 论

(1) CMC-Na/PAA 与 Fe³⁺ 的物理、化学协同作用及其形成的双网络结构, 赋予了离子导电水凝胶优异的力学性能(拉伸强度 112.8 kPa, 应变 682.4%, 杨氏模量 0.42 MPa)及导电性能(最大电导率可达 1.75 S/m)。

(2) 离子导电水凝胶表现出优异的灵敏度 (GF 为 2.86, 应变为 600%), 对于手指、手腕、手肘和膝关节的运动均检测到明显且稳定的电信号, 小幅度的手指弯曲和手指压力传感也能检测出来。

(3) 离子导电水凝胶具有良好的自愈合性能, 72 h 后性能恢复到原来的 95%, 自愈合的水凝胶在其应变响应中保留了出色的应变宽度和可重复性, 传感器在 50% 的拉伸应变下拉伸 40 个周期后信号依旧稳定。

参考文献:

- [1] LI Y Q, ZHAO Y C, WANG M H, LI B L, LI Y H, FU S M, SHE Y M, LIU R N, TIAN Y. Inulin-based hydrogel e-skin for human-

- machine interaction [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 371(1): 124514.
- [2] LI J Y, DING Q L, WANG H, WU Z X, GUI X C, LI C W, HU N, TAO K, WU J. Engineering smart composite hydrogels for wearable disease monitoring [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15: 105.
- [3] 刘浩辰, 柯桂娉, 黄蓓, 曹峥, 成骏峰, 陶国良, 刘春林. 聚丙烯酰胺/羧甲基壳聚糖/羟基化氮化硼复合水凝胶的制备以及导热传感性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(2): 130-137.
- LIU H C, KE G P, HUANG B, CAO Z, CHENG J F, TAO G L, LIU C L. Preparation and thermal conductivity sensing properties of polyacrylamide/carboxymethyl chitosan/hydroxylated boron nitride composite hydrogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(2): 130-137.
- [4] JI L, PAN Y R, CAO Z, WANG R T, YANG H C, CHENG J F, LIU C L, LU X W, DE SMET L C P M. Facile preparation of graphene oxide/poly (*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) composite thin film and its quartz crystal microbalance humidity sensing property [J]. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(23): 5398-5410.
- [5] YAO S L, YANG Y D, LI C Y, YANG K T, SONG X, LI C H, CAO Z, ZHAO H, YU X, WANG X M, WANG L N. Axon-like aligned conductive CNT/GelMA hydrogel fibers combined with electrical stimulation for spinal cord injury recovery [J]. *Bioactive Materials*, 2024, 35: 534-548.
- [6] ZHAO L L, LI X, LI Y, WANG X M, YANG W, REN J. Polypyrrole-doped conductive self-healing composite hydrogels with high toughness and stretchability [J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(3): 1273-1281.
- [7] DELLATOLAS I, BANTAWA M, DAMERAU B, GUO M, DIVOUX T, DEL GADO E, BISCHOFBERGER I. Local mechanism governs global reinforcement of nanofiller-hydrogel composites [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(21): 20939-20948.
- [8] XU L, PAN Y, WANG X Q, XU Z J, TIAN H S, LIU Y, BU X D, JING H C, WANG T Y, LIU Y Q, LIU M H. Reconfigurable touch panel based on a conductive thixotropic supramolecular hydrogel [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3): 4458-4468.
- [9] 罗自力, 黄蓓, 曹峥, 范黎琳, 成骏峰, 吴盾, 陶国良, 刘春林. 基于 PAM/CS/MoS₂ 复合水凝胶的 QCM 湿度传感器制备及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(1): 86-94.
- LUO Z L, HUANG B, CAO Z, FAN L L, CHENG J F, WU D, TAO G L, LIU C L. Preparation and application of QCM humidity sensor based on PAM/CS/MoS₂ composite hydrogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(1): 86-94.
- [10] LIU H C, HUANG B, KE G P, CAO Z, CHENG J F, WANG D, SUN F L, MA W Z, LIU C L. Facile preparation and performance of flexible sensors based on polyacrylamide/carboxymethylchitosan/tannin acid hydrogels [J]. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(22): 4953-4965.
- [11] WANG Y, ZHANG W B, GONG X H, ZHAO C M, LIU Y Y, ZHANG C Q. Construction of carboxymethyl chitosan hydrogel with multiple cross-linking networks for electronic devices at low temperature [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2022, 9(1): 508-519.
- [12] LIU X, CHEN L Z, SUFU A, LIU F F. Stretchable and self-healing carboxymethyl cellulose/polyacrylic acid conductive hydrogels for monitoring human motions and electrophysiological signals [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 293: 138900.
- [13] BAGUS P S, SOUSA C, ILLAS F. Consequences of electron correlation for XPS binding energies: Representative case for C(1s) and O(1s) XPS of CO [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(14): 4303.
- [14] LUO J, HU Y, LUO S, WANG X, CHEN S, QIN H. Lignin-coated liquid metals-based multifunctional hydrogel with environmentally tolerant as sensors [J]. *Materials Today Communications*, 2025, 44: 111893.
- [15] YANG Y, LUO J, ZHANG J, REN Z, ZHOU J, GU H. Coordination/salting-out synergistic construction of multifunctional PVA/chitosan conductive organohydrogel as strain and bioelectrical sensors [J]. *Polymer*, 2024, 298: 126889.
- [16] LIU J, WANG F, ZHAO Q, LIU Y. Multifunctional conductive hydrogels based on the alkali lignin-Fe³⁺-mediated Fenton reaction for bioelectronics [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123817.
- [17] 刘延源, 赵博文, 张静, 张琰. 可黏附的自修复导电水凝胶的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(5): 408-415.
- LIU Y Y, ZHAO B W, ZHANG J, ZHANG Y. Preparation and properties of adhesive self-healing conductive hydrogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(5): 408-415.
- [18] YANG K D, YANG J F, CHEN R N, DONG Q, ZHOU Y S. Fast self-healing hyaluronic acid hydrogel with a double-dynamic network for skin wound repair [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(29): 37569-37580.

(责任编辑: 刘亚萍)