

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.03.005

PVA/HEDP/PEDOT : PSS 复合水凝胶的制备及传感应用

周金利, 王晨晓, 魏 焱, 郑俊杰, 王赛娅
(中原工学院 智能纺织与织物电子学院, 郑州 451191)

摘要: 针对水凝胶拉伸性和稳定性不足导致应用受限的问题, 采用简便的冻融法开发了一种基于羟基乙基二磷酸(HEDP)辅助的聚乙烯醇(PVA)复合水凝胶, 并通过添加导电聚合物3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)来提升其导电性能。对复合水凝胶的结构进行表征, 测试分析复合水凝胶的溶胀保水性能、力学性能和导电性能, 并将其用于应变传感器考察复合水凝胶的应变传感性能。结果表明: PVA和HEDP的质量比为8:2、PEDOT:PSS质量分数为15%时, 在-25℃的环境中冷冻18h制备的PVA/HEDP/PEDOT:PSS复合水凝胶拉伸延展率高达949%, 具有0.32 S/m的良好电导率, 在400%应变范围内具备优异的线性灵敏度($GF = 1.16$); 该水凝胶基传感器能够高效监测多种人体运动, 包括微小的面部表情变化以及大幅度的关节活动, 还能够精准捕捉脉搏波形中的细微变化, 在人体活动监测和健康管理领域具有广阔的应用前景。

关键词: 复合水凝胶; 高拉伸性; 冻融法; 信号监测

中图分类号: TP212.3; R318

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)03-0039-10

Preparation and sensing application of PVA/HEDP/PEDOT : PSS composite hydrogel

ZHOU Jinli, WANG Chenxiao, WEI Ye, ZHENG Junjie, WANG Saiya

(College of Intelligent Textile and Fabric Electronics, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: To address the limitations in the stretchability and stability of hydrogels, which restrict their applications, polyvinyl alcohol (PVA) composite hydrogel based on hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) as an auxiliary agent was developed by simple freeze-thaw method. Conductive polymer PEDOT : PSS was added to enhance the electrical conductivity of the composite hydrogel. The structure of the composite hydrogel was characterized, and its swelling, water retention, mechanical properties, and conductivity were tested. The composite hydrogel was used in strain sensors to investigate its strain sensing performance. The results show that when the mass ratio of PVA to HEDP is 8 : 2 and the mass fraction of PEDOT : PSS is 15%, the PVA/HEDP/PEDOT : PSS composite hydrogel prepared by freezing for 18 h at -25 °C, exhibited an impressive tensile elongation rate of 949%, a good electrical conductivity of 0.32 S/m, and excellent linear sensitivity ($GF = 1.16$) within the 400% strain range. This hydrogel-based sensor can efficiently monitor various human movements, including subtle facial expression changes and large joint activities, and accurately capture the minute variations in pulse waveforms. It holds significant potential for applications in human activity monitoring and health management.

Key words: composite hydrogel; high stretchability; freeze-thaw method; signal monitoring

随着科技的持续发展, 智能传感器在柔性电子皮肤、可穿戴设备及人机界面等领域的应用需求日益增长^[1-3]。水凝胶因其柔软性、高水含量和类似生物组织

的特性, 广泛应用于医疗、传感器和柔性电子等领域, 成为当前研究的热点^[4-8]。然而, 水凝胶在机械强度和适应性方面仍存在局限性, 特别是在柔性传感器

收稿日期: 2025-03-18

基金项目: 河南省科技攻关项目(252102230012, 252102211104); 中原工学院自然科学基金项目(K2025YB017)

通信作者: 周金利(1985—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为智能可穿戴技术。E-mail: 6684@zut.edu.cn

领域,其拉伸性和稳定性不足,限制了其在高性能应用领域中的广泛使用^[9-11]。为解决这一问题,复合水凝胶展现出显著优势,尤其在应变感知、压力感知和智能响应等方面的应用潜力巨大^[12-16]。

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子材料,能够在水中形成稳定的溶液,并具有较强的水凝胶形成能力^[17-18]。羟基乙基二磷酸(HEDP)分子中的磷酸基团能够与水分子相互作用,提升水凝胶溶胀性能^[19-20]。此外,HEDP还具有与钙离子强烈结合的能力,有助于进一步改善水凝胶的性能。另一方面,3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)具备优异的力学性能、高导电性和化学稳定性,且易于与其他材料复合,具有较好的制备和加工性^[21-22]。

本文通过将 HEDP 引入 PVA 体系,并与 PEDOT:PSS 相结合,制备高性能复合水凝胶,并将其用于柔性应变传感器,考察传感灵敏度和拉伸性能,以期为提升水凝胶性能及其在柔性传感器领域的应用提供新的思路和可靠的材料基础。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

实验试剂:PVA-124(AR级),西陇科学股份有限公司;HEDP(96%),源叶公司;EDOT(99%)、PSS($M_w = 75\ 000$)、无水氯化钙(CaCl_2 ,99.9%)、三氯化铁(FeCl_3),上海麦克林生化科技公司;过硫酸铵(APS, $M_w = 228.20$),天津市风船化学试剂科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO),天津市富宇精细化工有限公司;盐酸(HCl),上海阿拉丁生化科技公司;去离子水,自制。

实验设备:FD1200-D型冷冻干燥机,上海精其仪器公司;Phenom Phoras G2型场发射扫描电镜(FE-SEM),美国赛默飞世尔科技公司;Bruker Tensor37e型红外光谱仪,美国布鲁克光谱仪器公司;AXIS SUPRA型X射线光电子能谱仪,日本岛津公司;YG026MD型织物力学性能综合试验机,温州方圆仪器有限公司;HD026PC型多功能电子织物强力仪,南通宏大实验仪器有限公司;Chi-760E型电化学工作站,上海辰华公司;Keithley 2450数字源表,美国泰克公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PEDOT:PSS溶液的配制

将 0.2 g EDOT、0.6 g PSS、6 g DMSO 和 24 g 去离子水混合,并充分搅拌,直至溶液完全透明且无油状物质析出;加入 HCl 调整溶液的 pH 值至 2~3 范围内;加入 0.3 g FeCl_3 和 1.18 g APS,并在体积分数 0.5%的

HCl 溶液中继续搅拌,直至溶液完全混合;最后,观察液体颜色逐渐由透明变为浅蓝色、再到深蓝色,最终呈现蓝黑色,直到颜色稳定不再变化,表明反应已完成,成功得到聚合后的 PEDOT:PSS 溶液。

1.2.2 PHP水凝胶的制备

首先,将适量的 HEDP 溶解于去离子水中,制备质量分数为 10%的 HEDP 溶液。同时,将质量分数为 10%的 PVA 溶解于去离子水中,并调整 HEDP 与 PVA 的比例,加入 0.5 g CaCl_2 溶液,制备不同配比的 PVA/HEDP(PH)复合水凝胶。由于 HEDP 含量过高时,水凝胶变得过于柔软,导致无法顺利脱模,从而无法进行后续测试。因此,本研究仅在混合溶液中 HEDP 质量分数为 60%以下的条件下验证了相应比例。将调配好的溶液倒入模具中,置于 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中冷冻 18 h,以促进水凝胶结构的形成。冷冻完成后,将样品置于常温下解冻 6 h,重复冷冻-解冻过程 3 次。接着,将不同质量比的 PEDOT:PSS 溶液加入最佳配比的 PVA/HEDP 混合溶液中,充分搅拌至均匀。将混合溶液倒入模具中,再次进行冷冻-解冻循环 3 次,最终获得不同配比的 PVA/HEDP/PEDOT:PSS(PHP)水凝胶,如表 1 所示。

表 1 不同水凝胶各组分配比

Tab.1 Component ratio of different hydrogels

样品编号	PVA/g	HEDP/g	PEDOT:PSS/g
PH0	10	0	0.00
PH1	9	1	0.00
PH2	8	2	0.00
PH3	7	3	0.00
PH4	6	4	0.00
PH5	5	5	0.00
PH6	4	6	0.00
PHP 3%	8	2	0.33
PHP 5%	8	2	0.55
PHP 10%	8	2	1.10
PHP 15%	8	2	1.50
PHP 20%	8	2	2.00

1.2.3 冷冻干燥处理

将制备的水凝胶样品置于冷冻干燥机中,温度设定为 $-60\text{ }^\circ\text{C}$,在低于 20 Pa 的真空环境下冷冻处理 12 h,得到冻干水凝胶,样品编号同表 1,以备测试使用。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 结构分析表征

(1) 微观形貌观察:通过真空喷金机对冻干水凝胶样品进行喷金处理,采用 Phenom Phoras G2 型场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品进行微观形貌观察。加

速电压为 5 kV、电流为 10 μ A。结合能谱仪扫描冻干水凝胶表面,进行元素分布分析(EDS),测定样品表面元素的种类及其相对含量。

(2) 傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR): 在室温 (25 ± 1) $^{\circ}$ C 和相对湿度 (60 ± 1)% 条件下,采用 Bruker Tensor37e 型红外光谱仪对冻干水凝胶样品进行红外光谱检测。采用 KBr 压片法对样品进行制备,扫描波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描速率为 32 次/min,以表征水凝胶的化学结构。

(3) X 射线光电子能谱分析 (XPS): 采用 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪对水凝胶进行射线光电子扫描测试,分析其表面元素的组成、化学状态以及分子结构。

1.3.2 溶胀保水性测试

水凝胶的溶胀性和保水性对于评估其性能和确定其在各种领域的适用性至关重要,溶胀性是指水凝胶在水中吸收水分的能力,而保水性是指水凝胶在空气中保持水分的能力,通过测量 24 h 内 PHP 水凝胶的质量变化分析其溶胀性及保水性。

(1) 溶胀性。将水凝胶浸没在去离子水中 24 h,每隔一段时间取出,用滤纸吸干水凝胶表面的多余水分后称重,按照式(1)计算其吸水率:

$$Q_1 = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q_1 为吸水率; W_s 为水凝胶吸水后的质量(g); W_d 为水凝胶初始质量(g)。

(2) 保水性。将水凝胶制成相同形状和大小水凝胶,置于室温 (25 ± 1) $^{\circ}$ C 和相对湿度 (60 ± 1)% 环境下,观察不同时间水凝胶的形状变化并称重,根据式(2)计算其失水率:

$$Q_2 = \frac{W_d - W_s}{W_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_2 为失水率; W_s 为水凝胶失水后的质量(g)。

1.3.3 力学性能测试

采用 YG026MD 型织物力学性能综合试验机与 HD026PC 型多功能电子织物强力仪分别进行拉伸与压缩性能测试。拉伸试样为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的长条,拉伸速率为 20 mm/min;压缩样品为 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的长方体,压缩速率为 100 mm/min。采用织物力学性能综合试验机对水凝胶样品进行 10 次加载-卸载循环测试及 200 次循环周期滞后测试,以评估其抗疲劳性能。按照式(3)计算样品的拉伸率(压缩率)。

$$\text{拉伸率(压缩率)} = \frac{\Delta L}{L} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔL 为样品的伸长/压缩量(mm); L 为水凝胶样品的原始长度(mm)。

1.3.4 导电性能测试

采用 Chi-760E 型电化学工作站测试 PHP 水凝胶的电导率、循环伏安(CV)曲线及其阻抗。其中计时电流法(I-T)曲线用于计算水凝胶的电导率。测试前,将水凝胶统一裁制成 $10\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,并用滤纸吸去水凝胶表面多余水分,根据式(4)、式(5)计算水凝胶的电导和电导率:

$$G = I/U \quad (4)$$

$$\sigma = L/A \quad (5)$$

式中: G 为电导(S); I 为电流(A); U 为电压(V); σ 为电导率(S/m); L 为导体长度(m); A 为导体的截面积(m^2)。

将导电水凝胶、LED 灯和电源组成闭合回路,观察 LED 的点亮情况,从而评估水凝胶在电流驱动下的导电性能及其稳定性。

1.3.5 应变传感测试

将 PHP 水凝胶的两端包裹在碳纸中,并通过铜片将其固定在碳纸上制备为应变传感器,测试其在不同应变下的响应特性。通过织物力学性能综合试验机研究水凝胶在不同应变条件下的周期性响应行为,并探讨拉伸速率对其响应性能的影响。

(1) 动态响应性能测试: 对 PHP 水凝胶进行 0 ~ 400% 应变范围内的线性度测试。

(2) 灵敏度测试: 测试在 5% 应变下 PHP 水凝胶的响应变化时间。

1.3.6 人体运动与脉搏检测

将水凝胶直接贴附于手指、手腕、肘部、膝盖和眉毛等部位,用 2 根导线连接至水凝胶的两端,通过 Keithley 2450 数字源表测量其相对电阻变化,以实时监测这些部位的动态变化。为确保水凝胶样品与皮肤表面紧密贴合,采用医用胶带将其固定于人体皮肤表面,以保证电信号的稳定传导。此实验设计旨在验证水凝胶传感器在动态生物信号监测中的可行性与灵敏度。

2 结果与讨论

2.1 不同 PVA/HEDP 配比对 PH 水凝胶的影响

HEDP 是一种含有磷酸基团的化合物,能够与 PVA 的羟基通过氢键相互作用,从而增强水凝胶的凝胶性能。此外,在酸性环境下,HEDP 中的磷酸基团还可能与 PVA 发生酯化反应,形成共价交联网络,进一

步增强水凝胶的稳定性。同时,引入的钙离子(Ca^{2+})可以与 HEDP 发生螯合作用,形成稳定的络合物,从而进一步增强水凝胶的交联网络。氢键、共价交联和离子交联的共同作用,使得水凝胶的结构更加稳定,力学强度得到显著提升^[23]。

不同 PVA/HEDP 配比条件下 PH 水凝胶的拉伸、压缩、电导和溶胀保水性能如图 1 所示。

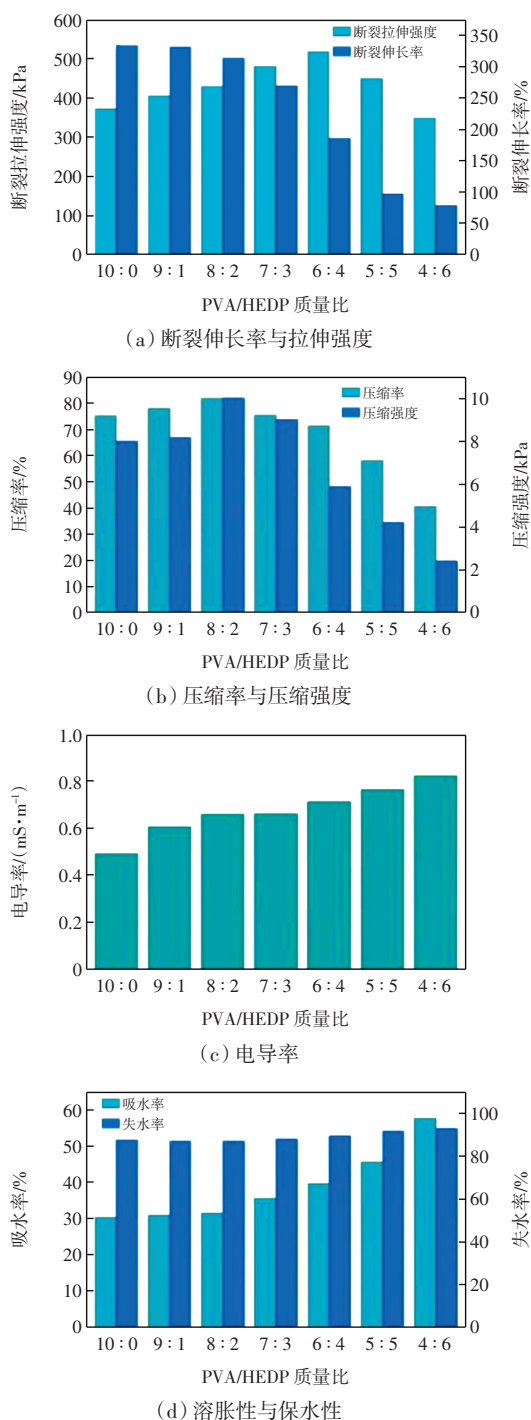


图 1 不同 PVA/HEDP 配比对 PH 水凝胶性能的影响
Fig.1 Effect of different PVA/HEDP ratios on properties of PH hydrogels

由图 1(a)和图 1(b)可知,随着 HEDP 含量的增加,PH 水凝胶的拉伸强度和压缩强度呈现出先增强后降低的趋势。当 HEDP 含量适中时,其与 PVA 之间的氢键相互作用以及与 Ca^{2+} 的螯合作用达到了最佳平衡,使得水凝胶的网络结构最为稳定,拉伸强度和压缩强度达到最大值。然而,当 HEDP 含量过高时,过量的 HEDP 可能导致水凝胶网络结构的局部松散和交联不足,从而使得强度下降。从图 1(c)可以看出,HEDP 的加入显著提高了水凝胶的电导率。这主要是因为 HEDP 中的磷酸基团可以与 Ca^{2+} 形成导电路径,增加了水凝胶中的离子浓度,从而提高了电导率。图 1(d)显示,随着 HEDP 含量的增加,水凝胶的溶胀性和保水性也有所增加。这是因为 HEDP 中的磷酸基团能够与水分子形成氢键,增强了水凝胶的亲水性,从而提高了其吸水能力。然而,过高的 HEDP 含量可能导致水凝胶网络结构过于松散,使得水分更容易流失,从而提高了失水率。因此,HEDP 的含量对水凝胶的性能具有显著影响。适量的 HEDP 能够增强氢键作用和促进交联反应,提升水凝胶的凝胶性能、力学强度和电导率;但过量则导致结构松散、交联不足,降低力学性能。因此,HEDP 在水凝胶中的作用是协同增强的。根据结果显示,PVA/HEDP 质量比为 8:2 的水凝胶 PH2 表现出最佳性能。

2.2 PHP 水凝胶的形成机理分析

本文在 PH2 水凝胶的基础上加入 PEDOT:PSS,如图 2 所示,PEDOT:PSS 均匀分布于凝胶中,PEDOT:PSS 中的磺酸根基团与 Ca^{2+} 相互作用,赋予其导电性并改善力学性能,使最终的 PHP 水凝胶具备优良的力学性能、吸水性和离子导电性。

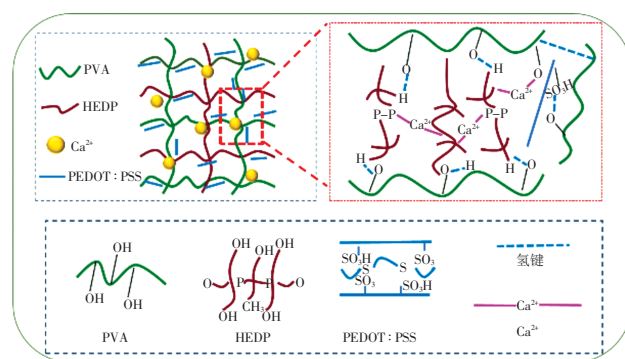


图 2 PHP 水凝胶交联机理分析
Fig.2 Analysis of crosslinking mechanism of PHP hydrogel

对 PHP 水凝胶的 EDS 元素分析图谱进行研究,结果如图 3 所示。

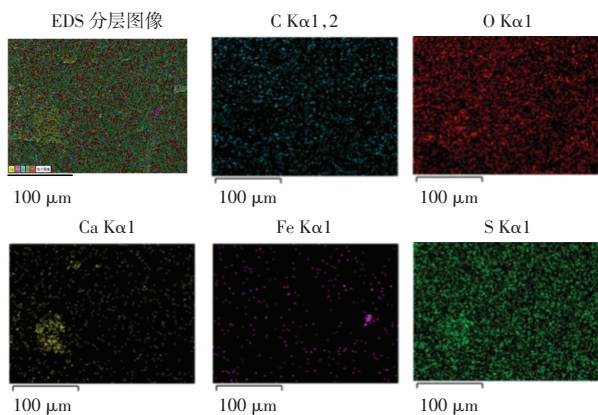


图3 PHP水凝胶EDS元素分析图谱

Fig.3 Elemental analysis spectrum of PHP hydrogel

由图3可以清晰地看到PHP水凝胶中Fe、Ca、C、S和O等元素的存在及其分布情况。其中,C和O元素主要来源于PVA、HEDP和PEDOT:PSS;Ca元素主要来自CaCl₂;而S元素来自于PEDOT:PSS^[24],S元素的均匀分布表明PEDOT:PSS作为电活性物质在水凝胶中均匀分布,进一步验证了其对整体性能的影响;Fe元素的存在不仅表明其在水凝胶中的作用,还暗示Fe元素对PEDOT:PSS的氧化作用,可能提升其导电性和稳定性,从而增强复合水凝胶在电化学应用中的性能。

2.3 PHP水凝胶的结构表征

2.3.1 截面微观结构

PHP水凝胶的截面微观结构如图4所示。

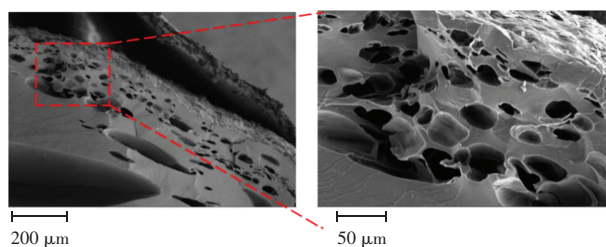


图4 PHP水凝胶的截面微观结构

Fig.4 Cross-sectional microstructure of PHP hydrogel

由图4可知,PHP水凝胶呈现出相对粗糙的特点,具有较高且分布不均的孔隙度。这种现象主要归因于水凝胶中不同成分间的相互作用,尤其是氢键的形成。氢键使得分子之间紧密相连,但也可能导致部分区域的分子聚集或相互排斥,进而产生局部结构的粗糙性和孔隙度分布的不均匀。此外,Ca²⁺通过与HEDP形成络合物,进一步在物理交联的PVA网络基础上构建了二级交联网络,进一步影响了水凝胶的整体结构。另一个影响因素是PEDOT:PSS的分散性和溶解度。如果PEDOT:PSS在水凝胶基体中分散不均,可能会在局部区域积聚,从而影响水凝胶的表面平滑

性和孔隙结构。

2.3.2 傅里叶红外光谱分析

纯PVA、PVA/HEDP和PHP等3种水凝胶的FTIR光谱如图5所示。

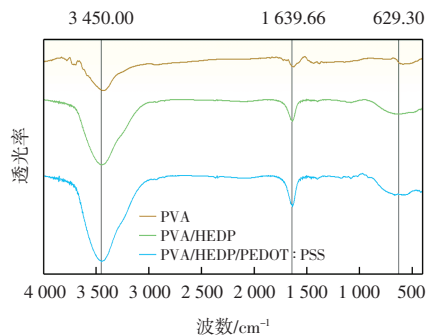


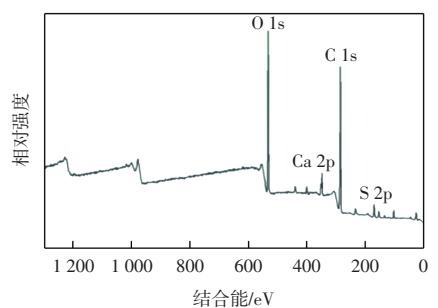
图5 PHP水凝胶的FTIR光谱

Fig.5 FTIR spectra of PHP hydrogels

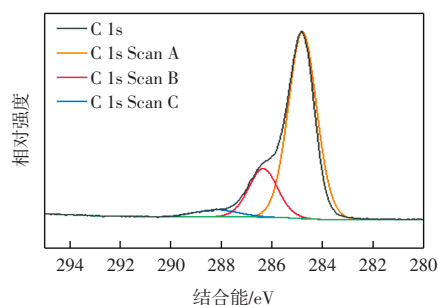
FTIR分析证实了PVA、HEDP和PEDOT:PSS的成功结合。由图5可以看出,在3450.00 cm⁻¹处,出现明显的O—H伸缩振动峰,表明样品中含有羟基(—OH)。在纯PVA水凝胶和PH水凝胶中,这个峰值较为显著,而在PHP水凝胶中则有所减弱,可能是由于PEDOT:PSS的存在影响了羟基的振动。在1639.66 cm⁻¹处,C=O伸缩振动峰在PH水凝胶和PHP水凝胶中较为明显,而在纯PVA水凝胶中不明显。在629.30 cm⁻¹处,C—S或C—O的弯曲振动峰在3种材料中均有明显出现,该复合水凝胶的凝胶机理主要是通过氢键与酯化反应。HEDP促进了水凝胶的凝胶化,PVA提高了水凝胶的机械强度。

2.3.3 XPS分析

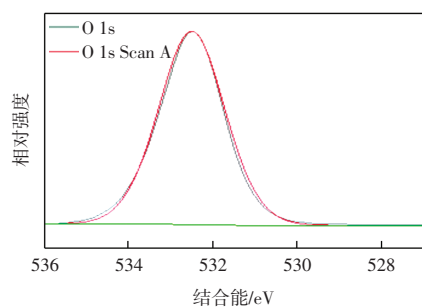
PHP水凝胶的XPS测试结果如图6所示。由图6(a)可以看出,水凝胶样品表面主要存在4个元素峰,分别对应O 1s(氧)、C 1s(碳)、Ca 2p(钙)和S 2p(硫)。高分辨C 1s谱图显示(图6(b)),C 1s峰被分解为3个子峰,其中,位于284.8 eV的峰指示C—C键合的存在,表明水凝胶中有有机碳链;286 eV左右为C—O键合,表明样品中含有氧化基团或氧化碳结构,这也与PVA和HEDP中的磷酸基团的相互作用相符。在O 1s谱图中(图6(c)),532 eV处的强峰主要为氧元素,是与水合或氧化相关的氧原子,说明水凝胶具有较强的亲水性或氧化性质。Ca 2p谱图(图6(d))中,Ca 2p峰分解为2个子峰,分别位于348 eV和351 eV,表明钙元素的存在并参与交联反应,与磷酸基团形成钙盐或钙化合物,这有助于增强PVA的网络结构并提高其力学性能。



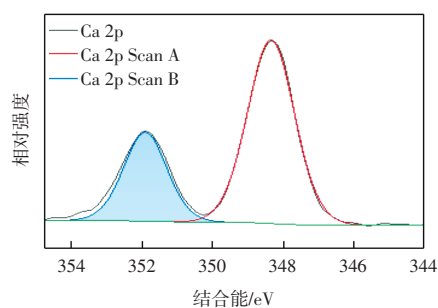
(a) XPS 全谱



(b) C 1s 谱图



(c) O 1s 谱图



(d) Ca 2p 谱图

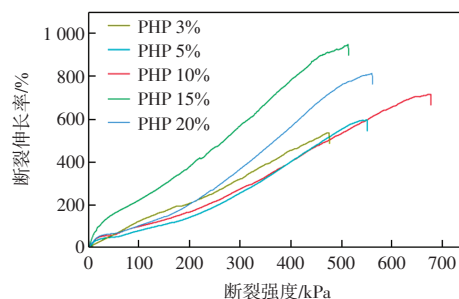
图 6 PHP 水凝胶的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of PHP hydrogels

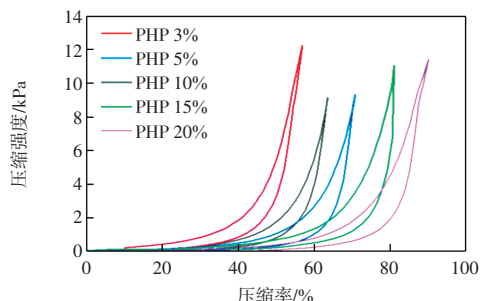
2.4 PHP 水凝胶的力学性能分析

在 PH2 水凝胶中加入不同浓度的导电聚合物 PEDOT:PSS 后所制备的 PHP 水凝胶力学性能如图 7 所示。

由图 7 可以看出,与 PH 水凝胶相比,PHP 水凝胶的力学性能出现显著变化,PEDOT:PSS 的加入显著提高了复合水凝胶的力学性能,主要原因是由于 PSS



(a) 不同 PHP 水凝胶的应力-应变曲线



(b) 不同 PHP 水凝胶压缩循环曲线

图 7 PHP 水凝胶力学性能

Fig.7 Mechanical properties of PHP hydrogel

是水溶性的,有助于增强水凝胶的水合作用^[25],使得水凝胶具有较好的柔韧性和机械性能。PEDOT:PSS 质量分数为 20%(与 PVA 和 HEDP 质量和的比值,下同)时,PHP 复合水凝胶压缩性能最佳,压缩率为 94.768%,压缩强度达 11.478 kPa;PEDOT:PSS 质量分数为 15%时 PHP 水凝胶展现出最优拉伸性能,延展率达 949%,拉伸强度达 514.475 kPa。这说明浓度较低时,PEDOT:PSS 作为增强相分布不均,出现团聚,导致水凝胶的整体柔韧性较差;浓度适中时,PEDOT:PSS 形成的导电网络与水凝胶基质结合紧密,有效分散应力,提升延展性和拉伸强度;浓度较高时,PHP 水凝胶脆性增加,虽保持了较高的压缩率但拉伸性能下降。总体而言,PEDOT:PSS 质量分数为 15%时 PHP 复合水凝胶展现了优异的力学性能。

本文通过 50%应变条件下 10 次循环拉伸卸载的应力应变曲线和 20%应变条件下 200 次循环拉伸卸载的应力应变曲线分析 PHP 15%水凝胶的稳定性,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,在 50%应变下进行 10 次拉伸卸载循环,PHP 水凝胶表现出较低的滞后,说明其能够产生稳定的应变响应,具有良好的抗疲劳性能。进一步在 20%应变下对 PHP 15%水凝胶进行 200 次拉伸卸载循环,结果显示该水凝胶在多次循环后,应力-应变曲线的形状仍能保持一致,没有出现明显的滞后或变

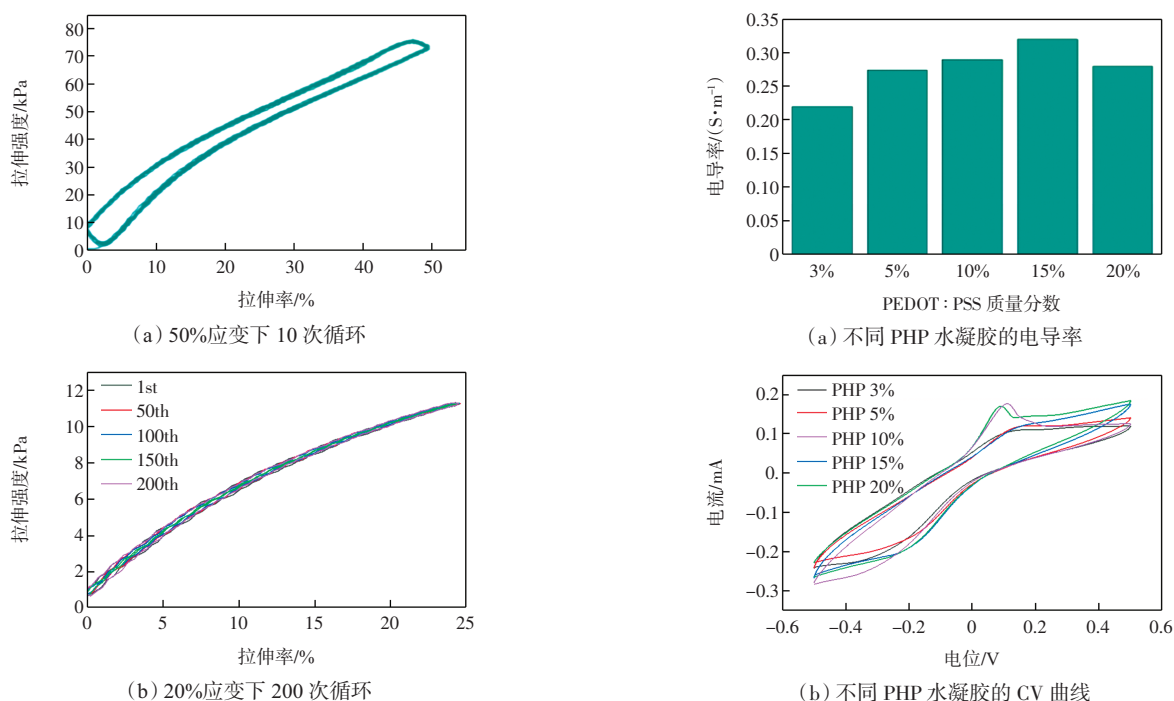


图8 PHP水凝胶拉伸卸载循环的应力-应变曲线

Fig.8 Stress-strain curves of stretching unloading cycles of PHP hydrogel

形,说明 PHP 水凝胶的力学性能在长期循环加载下能够保持稳定,证明其在长时间使用中的耐久性和可靠性。由此说明,PHP 15%水凝胶在应变传感器应用中具备优越的抗疲劳特性和稳定性。

2.5 PHP水凝胶导电性能分析

PHP水凝胶的多孔结构对于提升电子传输效率具有至关重要的作用。引入 PEDOT:PSS 后,其含量对水凝胶的电导率有显著影响。PEDOT:PSS 作为导电聚合物,在水凝胶的多孔结构中形成导电网络,增强电子传输效率。多孔结构为 PEDOT:PSS 分布和导电网络的形成提供条件,而 PEDOT:PSS 的含量决定了导电网络的密度和连通性,从而影响电导率。不同 PEDOT:PSS 含量对 PHP 水凝胶电导率的影响如图 9 所示。

由图 9(a)可知,随着 PEDOT:PSS 含量的增加,水凝胶的电导率逐渐上升,表明 PEDOT:PSS 有助于提高材料的导电性。当 PEDOT:PSS 质量分数达到 15%时,电导率达到最佳(0.32 S/m),这可能是由于此时 PEDOT:PSS 的导电网络已充分形成,提供了有效的电子传输通道。而当 PEDOT:PSS 质量分数进一步增加时,电导率反而下降,这可能是由于高浓度的 PEDOT:PSS 导致导电聚合物之间的聚集或交联,抑制了离子的自由扩散,从而影响了水凝胶的导电性

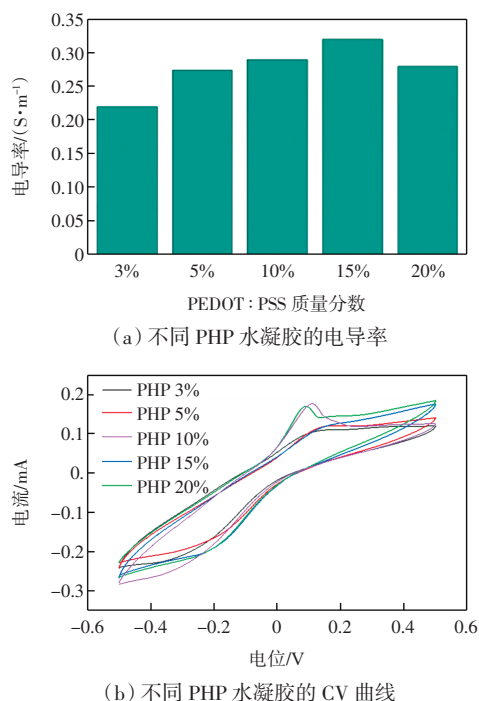


图9 PHP水凝胶导电分析



(c) PHP15%水凝胶在初始、拉伸、扭转状态下的导电性

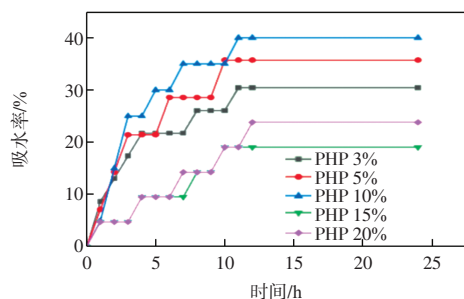
图9 PHP水凝胶导电分析

Fig.9 Analysis of electrical conductivity of PHP hydrogel

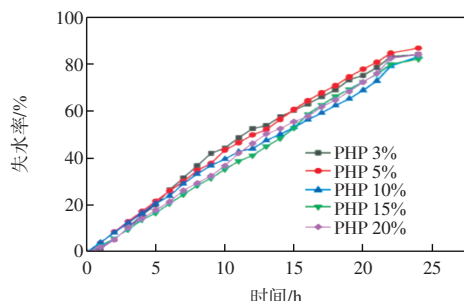
能。由图 9(b)可知,PEDOT:PSS 质量分数为 20%时 CV 曲线面积最大,可能是由于此浓度下,导电聚合物的电化学活性最高,能够提供更多的电荷存储和转移能力,因此表现出更大的电流响应和更好的电化学稳定性。由图 9(c)可知,PHP 水凝胶在拉伸、扭转状态下仍具有较高的导电性,能够维持 LED 灯闪烁。

2.6 PHP水凝胶溶胀保水性分析

不同 PEDOT:PSS 含量的 PHP 水凝胶的溶胀性及保水性如图 10 所示。由图 10(a)可知,随着 PEDOT:PSS 质量分数进一步增高(如 15%和 20%),水凝胶溶胀率显著下降,这主要是由于氢键增强了交联密度,交联密度增加导致网络致密,限制了进一步溶胀,达到溶胀饱和状态^[26]。由图 10(b)可知,PEDOT:PSS 质量分数为 15%时 PHP 水凝胶失水率最少(82.35%),表明此浓度下 PHP 的网络结构较为平衡,既能保持一定的水分,又避免了过度紧密导致的水分丧失。总体来看,PEDOT:PSS 质量分数为 15%的 PHP 水凝胶表现出了出色的溶胀和保水能力。



(a) 不同 PHP 水凝胶在 24 h 内的溶胀性测试



(b) 不同 PHP 水凝胶在 24 h 内的保水性测试

图 10 PHP 水凝胶的溶胀保水分析

Fig.10 Analysis of swelling and moisture retention of PHP hydrogel

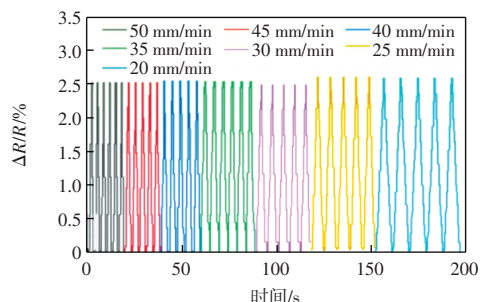
2.7 PHP 水凝胶应变传感性能分析

PHP 水凝胶应变传感性能如 11 所示。

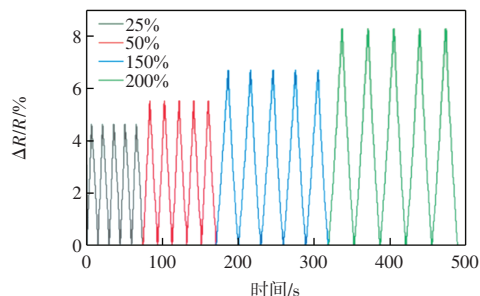
由图 11(a)可知,拉伸速率的变化基本不会导致水凝胶传感器响应信号强度的剧烈变化,由此证明传感器应变响应与测试频率之间具有良好的独立性。高应变响应灵敏度表明传感器能输出准确的应变响应信号,并且应变检测限较低。由图 11(b)可知,传感器对不同应变具有良好的周期响应稳定性,可检测到低至 25%的应变。即使在 200%大应变下,传感器仍具有良好的稳定性。由图 11(c)可知,快速施加 5%的应变,并在迅速回到初始状态之前保持该应变一段时间,传感器的快速响应时间为 0.1 s,表明其具备卓越的快速响应和恢复能力。由图 11(d)可知,在 0~400%应变范围内,PHP 水凝胶传感器的电阻和应变呈线性关系,这表明可通过检测电阻变化来实现应变传感,其线性灵敏度(GF)值为 1.16。由此可见,PHP 水凝胶传感器具有应变响应灵敏度高、响应和恢复快、滞后小、稳定性好等特点。

2.8 人体运动与脉搏检测应用分析

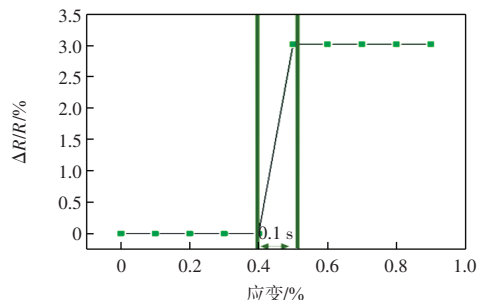
本文将最佳配比的 PHP15%水凝胶传感器附着在指关节、手腕、肘关节和膝关节上检测关节的运动;将传感器贴附在眉毛上方检测面部微表情;为探索 PHP 水凝胶在捕捉更细微变化方面的应用,开展了脉搏信号检测实验,结果如图 12 所示。



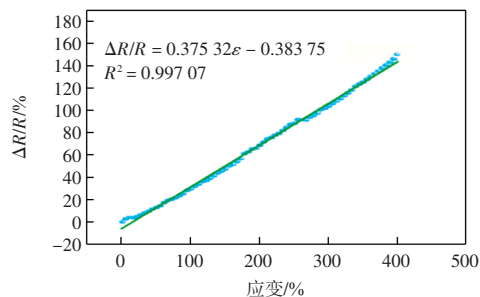
(a) 20%应变下 PHP15% 水凝胶不同拉伸速率下的阻值变化



(b) PHP 水凝胶在不同应变下的阻值变化,拉伸速率 20 mm/min



(c) 5%应变下 PHP 水凝胶的响应和恢复时间,拉伸速率 20 mm/min



(d) 在 0~400%应变范围内线性拟合

图 11 PHP 水凝胶应变传感分析

Fig.11 Strain sensing analysis of PHP hydrogel

由图 12 可知,随着关节弯曲角度的增加,传感器的电阻呈现增大趋势,而随着弯曲角度的减小,电阻则减少;将传感器贴附在眉毛上方,传感器能够准确捕捉到皱眉与舒展眉毛时阻值的变化。PHP 水凝胶传感器具有较高的灵敏度和广泛的应变感应范围,无论是大幅度的关节运动(如膝关节或肘关节弯曲)还是细微的肌肉变化(如皱眉),该传感器均能准确感知并反映出相应的电阻变化,说明水凝胶传感器在关节运动监测、人体微小变形及面部表情分析方面具有广泛

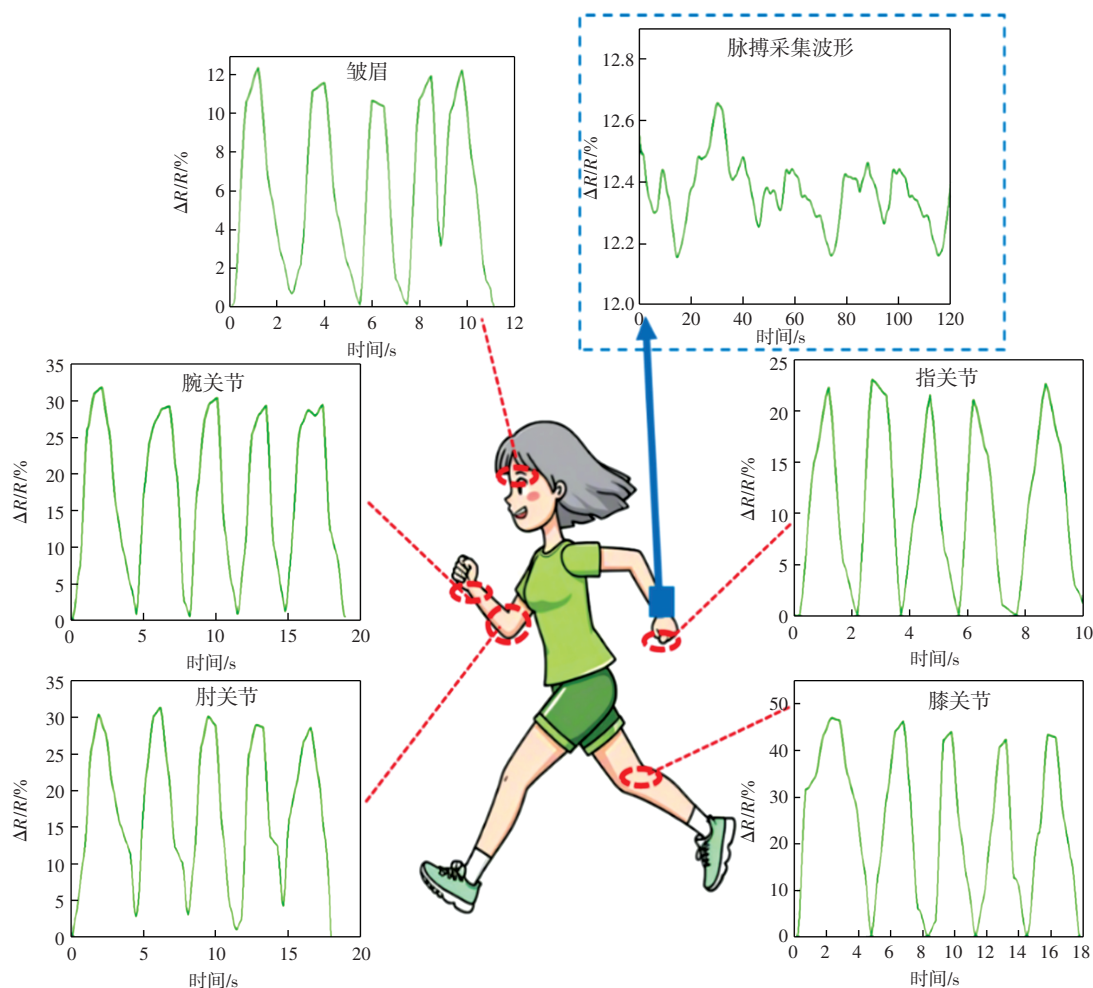


图 12 PHP 水凝胶用于生理信号检测

Fig.12 Physiological signal detection with PHP hydrogel

的应用前景。由图 12 脉搏采集波形可知,通过与皮肤表面的紧密接触,水凝胶传感器成功捕捉到脉搏信号的周期性变化,反映出脉搏的跳动模式。尽管检测到的信号存在一定的波动,但整体趋势清晰,表明了 PHP 水凝胶在实时监测生物信号尤其是脉搏跳动等细微生理变化中的应用潜力。

3 结论

本研究将 HEDP 引入 PVA 并与 PEDOT:PSS 结合,开发出高性能的 PVA/HEDP/PEDOT:PSS 复合水凝胶应变传感器。结果表明:

(1) 复合水凝胶之间形成了氢键并产生酯化反应,保证了水凝胶的超高拉伸性和导电性能。

(2) PVA/HEDP/PEDOT:PSS 复合水凝胶具有高达 949% 的拉伸能力、良好的电导率(0.32 S/m),以及在 400% 应变范围内的优异线性灵敏度($GF = 1.16$)。

(3) 凭借 PVA/HEDP/PEDOT:PSS 复合水凝胶的

优异特性,由该水凝胶制备的应变传感器成功实现了对各种人体运动的监测,涵盖从微小到较大尺度的动作,甚至能够监测脉搏波,为可穿戴设备的研发提供了一个极具前景的解决方案,能够以低成本实现对人类活动与健康状态的监测。

参考文献:

- [1] DEMELLO A, BAKKER E. Wearable sensors[J]. ACS Sensors, 2023, 8(4): 1368-1370.
- [2] LI J Y, DING Q L, WANG H, et al. Engineering smart composite hydrogels for wearable disease monitoring[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 105.
- [3] LIU X H, CUI B Q, WANG X C, et al. Nature-skin-derived e-skin as versatile "wound therapy-health monitoring" bio-electronic skin-scaffolds: Skin to bio-e-skin[J]. Advanced Healthcare Materials, 2023, 12(20): 2202971.
- [4] FANG K C, WAN Y, WEI J J, et al. Hydrogel-based sensors for human-machine interaction[J]. Langmuir, 2023, 39(48): 16975-16985.

- [5] 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.
- [6] LI Y N, HAN Y J, LI H X, et al. Antimicrobial hydrogels: Potential materials for medical application[J]. *Small*, 2024, 20(5): e2304047.
- [7] CHEN Q, HE Y N, LI Q F, et al. Intelligent design and medical applications of antimicrobial hydrogels[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2023, 53: 100696.
- [8] HU L X, CHEE P L, SUGIARTO S, et al. Hydrogel-based flexible electronics[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14): 2205326.
- [9] ZHANG Y C, TAN Y R, LAO J Z, et al. Hydrogels for flexible electronics[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(11): 9681–9693.
- [10] DUTTA T, CHATURVEDI P, LLAMAS-GARRO I, et al. Smart materials for flexible electronics and devices: Hydrogel[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(19): 12984–13004.
- [11] ZHU G Z, JAVANMARDIA N, QIAN L L, et al. Advances of conductive hydrogel designed for flexible electronics: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 281: 136115.
- [12] SUN X, YAO F L, LI J J. Nanocomposite hydrogel-based strain and pressure sensors: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(36): 18605–18623.
- [13] MO F, ZHOU P C, LIN S H, et al. A review of conductive hydrogel-based wearable temperature sensors[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2024, 13(26): e2401503.
- [14] ZHANG Y, TANG Q, ZHOU J, et al. Conductive and eco-friendly biomaterials-based hydrogels for noninvasive epidermal sensors: A review[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2024, 10(1): 191–218.
- [15] LI J L, LIU Z H, TANG Y T, et al. An interfacial gel electrode patch with tunable hydrogen bond network for electromyographic sensing and discrimination[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(2): 450–464.
- [16] 张松楠, 任志涛, 侯世鹏, 等. 水凝胶复合织物的研究进展[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2024, 37(2): 50–61.
- ZHANG S N, REN Z T, HOU S P, et al. Research and progress in hydrogel-fabric composite[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2024, 37(2): 50–61 (in Chinese).
- [17] KUMAR A, HAN S S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2017, 66(4): 159–182.
- [18] KAMOUN E A, KENAWY E S, CHEN X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings[J]. *Journal of Advanced Research*, 2017, 8(3): 217–233.
- [19] ZHAO W, LIU Z C, YUAN Y, et al. Insight into Cu(II) adsorption on polyamine resin in the presence of HEDP by tracking the evolution of amino groups and Cu(II)-HEDP complexes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5256–5263.
- [20] LI J L, LIU Z H, TANG Y T, et al. An interfacial gel electrode patch with tunable hydrogen bond network for electromyographic sensing and discrimination[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(2): 450–464.
- [21] ZHAO B H, LI Z, ZHENG L, et al. Recent progress in the biomedical application of PEDOT:PSS hydrogels[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(10): 109810.
- [22] LANG C, LANASA J A, UTOMO N, et al. Solvent-non-solvent rapid-injection for preparing nanostructured materials from micelles to hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3855.
- [23] SHEN B, LI J, TANG Y T, et al. An ultra-stretchable sensitive hydrogel sensor for human motion and pulse monitoring[J]. *Micromachines*, 2021, 12(7): 789.
- [24] KIM T, PARK S, SEO J, et al. Highly conductive PEDOT:PSS with enhanced chemical stability[J]. *Organic Electronics*, 2019, 74: 77–81.
- [25] DE IZARRA A, CHOI C, JANG Y H, et al. Ionic liquid for PEDOT:PSS treatment: Ion binding free energy in water revealing the importance of anion hydrophobicity[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(7): 1916–1923.
- [26] 李凌, 白亚莉. 水凝胶的低溶胀性能及其应用[J]. *新材料产业*, 2020(4): 63–68.
- LI L, BAI Y L. Low swelling property of hydrogel and its application[J]. *Advanced Materials Industry*, 2020(4): 63–68 (in Chinese).

本文引文格式:

周金利, 王晨晓, 魏焱, 等. PVA/HEDP/PEDOT:PSS复合水凝胶的制备及传感应用[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(3): 39–48.

ZHOU J L, WANG C X, WEI Y, et al. Preparation and sensing application of PVA/HEDP/PEDOT:PSS composite hydrogel[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(3): 39–48 (in Chinese).