

抗冻水凝胶柔性应变传感器应用于人体运动监测

燕祥睿,赵榕榕,方园园,董瑞,赵增典,宋沙沙*

(山东理工大学化学化工学院,山东 淄博 255000)

摘要:导电水凝胶因具有皮肤般的弹性、离子导电性和机械柔韧性成为制备柔性传感器的理想材料。然而,水凝胶中含有大量的水分,在低温下容易结冰,使得凝胶变得硬且脆,进而失去导电性和机械柔性,严重影响了水凝胶柔性传感器在特殊环境中的应用。受自然界中生物体抗冻性的启发,本文将4-丙烯酰吗啉(ACMO)和2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)单体与胶原蛋白在植酸的水溶液中聚合得到了低温抗冻的多功能导电水凝胶。由于水凝胶网络中P(ACMO-co-AMPS)链段与胶原蛋白及植酸之间动态可逆的非共价键相互作用,水凝胶具有优异的机械柔韧性、抗疲劳性和粘附性能。基于水凝胶的高电导率和对应变的快速响应性,将其组装成了高灵敏和宽响应范围的应变传感器,实现对人体关节和肌肉运动信号的实时监测。此外,植酸与水分子之间的强氢键作用,极大的降低了水的凝固点,赋予了水凝胶传感器良好的低温抗冻性能,能够满足寒冷条件下的运动监测需求。本文为开发多功能抗冻水凝胶柔性应变传感器提供了新策略,拓宽了水凝胶传感器的应用范围。

关键词:水凝胶;抗冻;植酸;柔性应变传感器;运动监测

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

引用格式:燕祥睿,赵榕榕,方园园,等.抗冻水凝胶柔性应变传感器应用于人体运动监测[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):163-172.

Anti-freezing hydrogel flexible strain sensor for human motion detection

YAN Xiangrui, ZHAO Rongrong, FANG Yuanyuan, DONG Rui, ZHAO Zengdian, SONG Shasha*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: Conductive hydrogel have emerged as a promising candidate for the development of flexible sensors due to their highly compatible elastic modulus with human skin, distinct ionic conductivity, and mechanical flexibility. However, the high water content within hydrogels inevitably freeze at subzero temperature, causing a degradation or loss of functionality, which severely prevent their practical application. Herein, inspired by the antifreeze properties of natural organisms, an anti-freezing conductive hydrogel was fabricated by compositing and cross-linking multifunctional monomers (ACMO and AMPS) in phytic acid (PA) solution in the presence of collagen. The well-balanced combination of P(ACMO-co-AMPS) and collagen, along with dynamically reversible noncovalent interactions inside the hydrogel network, lead to significant enhancements in interfacial toughness, fatigue resistance, and self-adhesion. Profiting from the high conductivity and rapid response to strain, the hydrogel was assembled as strain sensor to precisely detect human activities with high strain sensitivity and wide strain range. Moreover, the strong hydrogen bonds between PA and water greatly reduced the freezing point of water, endowing hydrogel sensor with excellent frost resistance and allowing real-time detection human motion under extreme conditions. This research provides a general and scalable strategy for the development of anti-freezing conductive hydrogel flexible strain sensor to satisfy diverse wearable requirements.

Key words: hydrogel; anti-freezing; phytic acid; flexible strain sensor; motion detection

0 引言

在这个数字化、信息化和智能化的时代,轻便、可携带型可穿戴电子设备广泛应用于仿生电子皮肤、人机交互、健康医疗、软体机器人和医学诊断等领域,极大地改变了我们的生活方式^[1]。人工智能和电子技术的

收稿日期:2025-04-11;网络出版时间:2025-09-30 15:50:41

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22172092);山东省自然科学基金面上项目(ZR2021MB079)

第一作者:燕祥睿(1999—),女,博士研究生,研究方向为多功能水凝胶材料。E-mail:yanxiangrui9@sohu.com

*通信作者:宋沙沙(1986—),女,副教授,博士,研究方向为胶体与界面化学。E-mail:songshasha@sdu.edu.cn

蓬勃发展为柔性可穿戴电子产品的快速发展带来了前所未有的机遇^[2]。开发下一代新型可穿戴电子设备的关键是构建能够将微弱外界刺激信号转变成可识别电信号的柔性传感器^[3]。然而,受金属或半导体等导电材料固有刚性的影响,由金属和半导体构成的传统传感器无法在大应变下准确地传输电信号,不能满足下一代可穿戴电子设备发展的需求^[4]。因此,构建具有机械柔韧性、抗疲劳性、高灵敏度和稳定性的柔性传感器成为当前的研究热点^[5]。

由三维交联聚合物网络和大量水构成的水凝胶具有与人体组织类似的机械柔性、高导电性和生物相容性,成为构建柔性传感器的理想材料^[6]。近年来,研究人员设计和开发了大量的多功能水凝胶,在水凝胶柔性传感器领域取得了重要的研究进展。然而,多功能水凝胶的柔性传感器仍存在着环境稳定性差、界面粘附强度低、机械强度和电导率不平衡的问题,严重影响了它们在可穿戴电子设备中的广泛应用^[7]。对于离子导电的水凝胶来说,高的机械强度会限制自由离子在凝胶网络中的迁移,往往电导率比较低;然而,要提高电导率必然要降低凝胶强度,因此,难以同时满足高的电导率和高的机械强度^[8]。在凝胶中引入具有能量耗散中心的导电网络是同时解决导电性和机械柔韧性的一个简单策略^[9]。作为一个两性分子,2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)的加入不仅可以提高凝胶的导电性,而且可以增强凝胶网络的韧性^[10]。此外,水凝胶由于高含水量,低温易结冰,因此失去机械柔性和导电性,进而影响了水凝胶电子设备在低温环境中的应用^[11]。大量的研究发现有机溶剂替换、添加抗冻剂以及聚合物链段修饰等方法可以降低水凝胶的凝固点,满足低温条件下的应用^[12]。在这3个常用的方法中,有机溶剂置换会降低凝胶的导电性,加入无机盐会降低凝胶的机械性能,而聚合物分子链段修饰操作复杂并且耗时长^[13]。植酸作为一种天然生物分子既可以作氢键的供体又可以作氢键的受体,能够与水分子结合形成强氢键,从而降低水的凝固点,增强水凝胶的抗冻性能。强的界面粘附能够降低水凝胶与人体之间的界面阻抗,有利于信号的精确传输^[14]。研究表明,通过在凝胶网络中引入多糖、蛋白质、甘油或者含有儿茶酚基团的化合物可以提高水凝胶的界面粘附性^[15]。但是目前的研究中,制备集高机械性能、导电性、粘附性和抗冻性于一体的多功能水凝胶仍然是一个极大的挑战。

受生物体抗冻性能的启发,本文将功能化单体(ACMO和AMPS)与胶原蛋白在植酸的水溶液中聚合得到具有抗冻性能的多功能导电水凝胶。植酸的加入不仅增强水凝胶的抗冻性能而且提高凝胶的导电性。两性分子AMPS的加入既可以增加交联网络的密度提高机械性能又可以进一步提升水凝胶的导电性,实现了高导电性与强机械性能之间的协同作用。胶原蛋白分子链段上大量的胺基、羧基和羟基等官能团能够与基底材料形成物理交联作用,进而赋予水凝胶强的界面粘附作用。同时水凝胶网络中物理交联作用使得凝胶具有强的抗疲劳性。基于水凝胶的优异性能,将其组装成柔性传感器后对应变具有较高的灵敏度和快速响应性,能够贴附在人体上实现人体活动信号的实时监测,并且在低温条件下也能精确地监测人体运动信号。本项工作为多功能水凝胶的设计提供新的思路,拓宽导电水凝胶传感器的应用范围。

1 实验部分

1.1 实验材料

4-丙烯酰吗啉(ACMO, $\geq 98\%$)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS, $\geq 98\%$)及胶原蛋白(Collagen, 源自牛软骨, II型)购于上海麦克林生化科技股份有限公司;植酸(PA, 45%水溶液)购于北京百灵威科技有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA, $\geq 98\%$)和过硫酸钾(KPS, $\geq 95\%$)购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 P(ACMO-co-AMPS)/Collagen/PA(PCP)水凝胶的制备

本文采用自由基热聚合的方法制备PCP水凝胶。首先将不同浓度的ACMO/AMPS(摩尔比1:1,质量分数分别为5%、10%、15%、20%)单体加入到植酸水溶液中(45%, 10 mL),充分搅拌溶解;然后加入不同质量分数的胶原蛋白(5%、10%、15%、20%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(0.01 g)和过硫酸钾(0.03 g),搅拌至完全溶解后,放置于55℃的烘箱中热聚合得到PCP水凝胶。

1.3 结构表征

将PCP水凝胶在液氮中冷却后,放入冷冻干燥机中(LGJ-18C)在-60℃下冷冻干燥5 d,得到干凝胶样

品。利用场发射扫描电子显微镜(FEI Sirion 200)在 10 kV 的加速电压下观察凝胶的微观结构。利用傅里叶变换红外光谱(Nicolet 5700)表征凝胶中分子间的交联作用。

1.4 差示量热扫描(DSC)测试

采用差示量热扫描仪(DSC Q2000)表征水凝胶的抗冻性能。

1.5 机械性能分析

利用载荷为 220N 的电子万能试验机(WDT-5T)表征水凝胶的机械性能。将水凝胶切成尺寸为 20 mm×5 mm×3 mm 的矩形样品,在 100 mm·min⁻¹的拉伸速率下进行单轴拉伸和循环拉伸测试。通过应力-应变曲线下的面积计算水凝胶的韧性。通过初始应变(5%~20%)下的应力-应变曲线的斜率计算水凝胶的弹性模量。利用 100%形变下的加载-卸载循环拉伸实验测试水凝胶的抗疲劳性。

1.6 粘附性能测试

采用搭接-剪切实验测定水凝胶的粘附强度。将尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm 的水凝胶样品粘附在两个相同的基底之间形成类似“三明治”的结构,然后利用电子万能试验机(WDT-5T)以 50 mm·min⁻¹的速率拉伸基底直至凝胶从基底上脱离。通过最大加载力与凝胶初始接触面积的比值计算水凝胶的粘附强度(adhesion strength, S_A):

$$S_A = \frac{F_{\max}}{W \times L}, \quad (1)$$

式中, F_{\max} 表示在拉伸过程中的最大加载力, W 表示水凝胶的宽度, L 表示水凝胶的长度。

1.7 电学性能和人体运动信号监测

使用电化学工作站(CHI760E)进行电化学阻抗分析(EIS)。水凝胶的电导率(σ)为

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}, \quad (2)$$

式中: L 表示两相邻电极之间的距离,单位为 m; R 表示水凝胶的电阻,单位为 Ω ; A 是水凝胶的横截面积,单位为 m²。

将矩形的水凝胶样品(30 mm×10 mm×2 mm)与铜线连接组装成应变传感器,使用数字源表(Keithley 2450)记录水凝胶形变过程中的电阻值变化。利用式(3)计算水凝胶的相对电阻变化($\Delta R/R_0$):

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

式中, R_0 和 R 分别表示水凝胶在施加应变前和施加应变后的电阻。通过相对电阻值的变化与形变(形变系数 ε)的比值表征应变传感器对应变的灵敏度(gauge factor, GF)

$$GF = \frac{(R - R_0)}{R_0 \times \varepsilon} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon}. \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 PCP(P(ACMO-co-AMPS)/Collagen/PA)水凝胶的设计、制备与表征

受自然界中生物体抗冻性能启发,在植酸的水溶液中通过热引发的自由基聚合制备得到了集高电导率、强机械韧性、自愈性和粘附性于一体的 PCP 抗冻水凝胶。图 1(a)详细地展示了 PCP 水凝胶的设计策略,凝胶的形成过程以及凝胶网络中的交联作用。首先将 ACMO 和 AMPS 单体溶解在植酸水溶液中,然后加入胶原蛋白(Collagen)、交联剂 MBAA、引发剂 KPS,最后在 55℃ 的温度下热聚合得到 PCP 水凝胶。PCP 水凝胶交联网络的形成是 P(ACMO-co-AMPS)共价交联链段与胶原蛋白及植酸分子间静电相互作用和氢键等非共价键协同作用的结果。这些非共价相互作用在外界应力的作用下能够动态的断裂和重组进而耗散能量,使得水凝胶具有优异的机械柔性和抗疲劳性。胶原蛋白分子链段上丰富的胺基、羟基和羧基基团能够与不同的基底材料形成物理交联作用,因此水凝胶能够紧密地粘附在不同的基底材料上。此外,植酸分子和 AMPS 可以解离出大量的游离氢离子,提高水凝胶的导电性,实现了高机械强度和导电性的协同作用。基于化学交联和物理交联网络的共同作用,PCP 水凝胶具有高的电导率、

机械抗疲劳性、环境稳定性和粘附性。图 1(b) 中的红外光谱解释了 PCP 凝胶网络中分子间的交联作用。AMPS 分子在波数 $3\ 408\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$ 处的两个特征吸收峰分别为磺酸基团中 O—H 和 S=O 的伸缩振动。胶原蛋白分子在波数 $3\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于胺基、羧基以及羟基的伸缩振动。AMPS 与 ACMO 单体与胶原蛋白交联形成水凝胶后,胺基、羧基以及羟基的伸缩振动峰红移至 $3\ 218\ \text{cm}^{-1}$,说明 P(ACMO-co-AMPS) 与胶原蛋白之间形成了强的氢键作用。此外,在植酸和 AMPS 的酸化作用下,AMPS 分子中的 -NH- 被质子化为 $-\text{NH}_2^+$, 在波数 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 -NH 的弯曲振动峰。在氢键、静电相互作用和共价键的协同作用下,形成了 PCP 的凝胶交联网络。图 1(c) 展示了 PCP 水凝胶的多孔交联网络结构,这些多孔网络不仅为离子的迁移提供了通道,而且可以耗散能量提高凝胶的机械柔韧性。同时元素分析 Mapping 图显示植酸和 AMPS 均匀地分散在凝胶网络中,进一步提高了凝胶的导电性,为凝胶在柔性传感器中的应用奠定了基础。

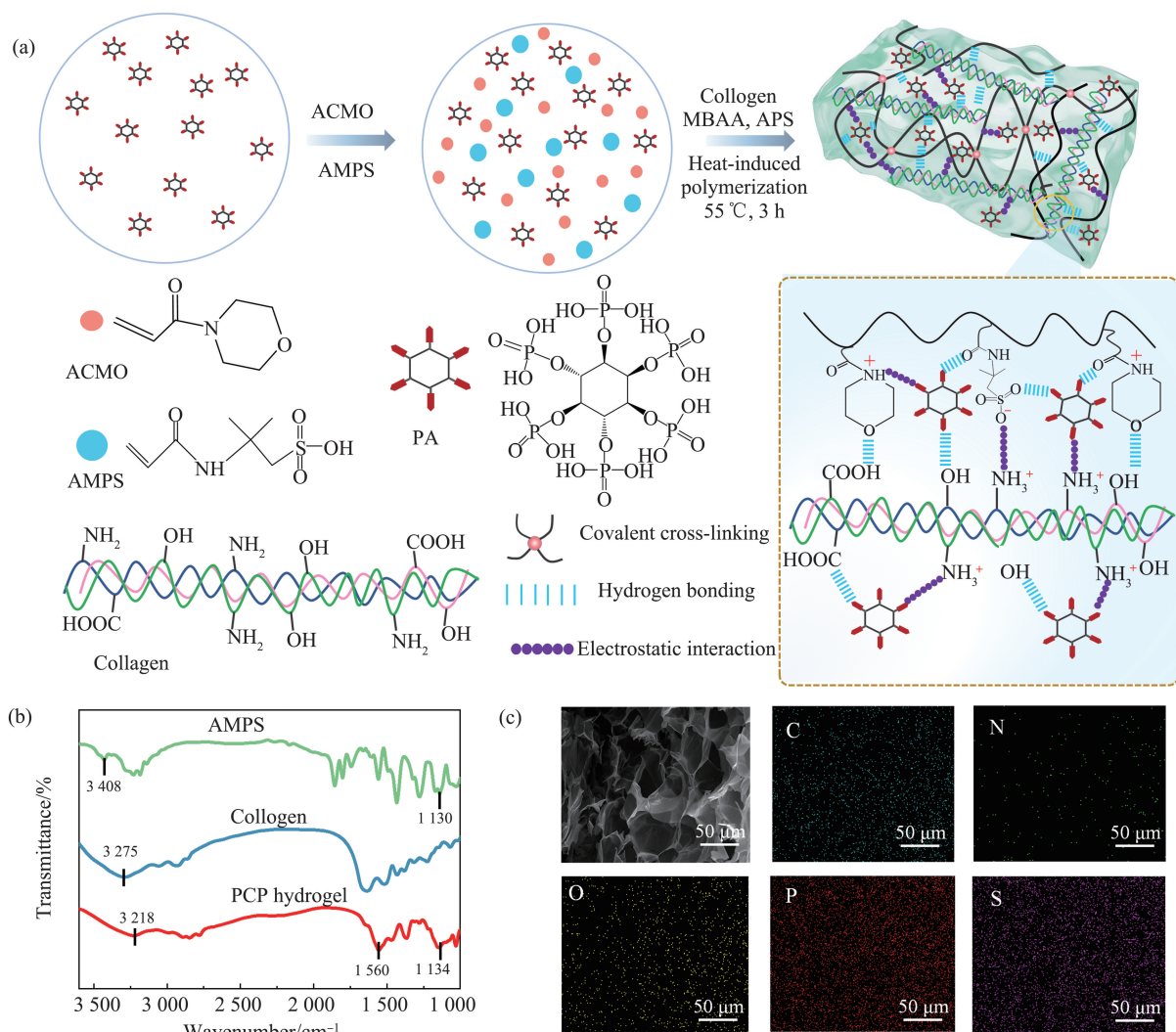


图 1 (a) PCP 水凝胶的制备路线以及凝胶网络中分子的交联方式; (b) AMPS、胶原蛋白、PCP 水凝胶的 FT-IR 谱图; (c) PCP 水凝胶的 SEM 图以及 C、N、O、P 和 S 的 Mapping 谱图

Fig.1 (a) Schematic diagram of design strategy and cross-linking internal network structure of PCP hydrogel; (b) FT-IR spectra of AMPS, collagen, and PCP hydrogel; (c) SEM image and elemental (C,N,O,P,S) Mapping of PCP hydrogel

2.2 PCP 水凝胶的机械性能

优异的拉伸性能和强的机械韧性是水凝胶在柔性电子设备中应用的前提^[16]。从图 2(a) 看出,PCP 水凝胶具有优异的柔韧性和变形性,能够承受拉伸、扭曲以及打结等外部形变的作用。为了优化凝胶的组成获取最优机械性能的水凝胶样品,研究了不同浓度样品的机械性能。如图 2(b)、(c) 所示,当 ACMO/AMPS 的质量分数由 5% 增加至 15% 时,PCP 水凝胶的拉伸强度、断裂形变、弹性模量和韧性从 17.2 kPa、1 096%、41.84 kPa、 $3.5\ \text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至 53 kPa、1 670%、57.4 kPa、 $5.98\ \text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$,这说明随着 ACMO/AMPS 浓度的增加,

水凝胶的网络交联密度增加,增强了水凝胶的机械强度。然而当 ACMO/AMPS 的浓度继续增加时,凝胶网络过度交联,限制了聚合物链段的运动,导致水凝胶的拉伸性和韧性的下降。随着胶原蛋白浓度的增加,水凝胶的拉伸性能同样呈现出先增加后降低的趋势(图 2(d)、(e))。当 ACMO/AMPS 的质量分数为 15%,胶原蛋白的质量分数为 15%时,PCP 水凝胶具有最优的机械性能,拉伸强度为 53 kPa,断裂拉伸率为 1 670%,并且 PCP 水凝胶的弹性模量(57.4 kPa)和机械韧性($5.98 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)的大小与人体皮肤的大小相接近($0.5\sim 500 \text{ kPa}$, $0.1\sim 20 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$),这说明 PCP 水凝胶消除了与人体皮肤的机械不匹配性,能够更好的应用于可穿戴传感器^[17]。

在 100%的形变下,对水凝胶进行连续的拉伸加载-卸载循环测试,研究水凝胶的抗疲劳性和弹性恢复性。从图 2(f)的 10 次加载-卸载曲线中可以看出,第 1 次的循环中出现了较大的滞后环,而随后的 9 次循环曲线几乎是重叠的,这说明水凝胶具有良好的循环稳定性和形变恢复性。当 PCP 水凝胶被拉伸至 200%时,仍然能够恢复至其初始状态。当水凝胶由 50%拉伸至 200%时,滞后环的面积逐渐增加,耗散能由 $0.19 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至 $2.39 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。在拉伸的过程中,PCP 水凝胶网络中的氢键和静电相互作用作为“牺牲键”发生断裂而耗散能量,而 P(ACMO-co-AMPS) 化学交联网络维持了凝胶网络的完整性,保证了水凝胶的变形性。当外力卸载后,氢键和静电相互作用能够快速的重新形成,因此,水凝胶具有优异的机械稳定性和抗疲劳性。

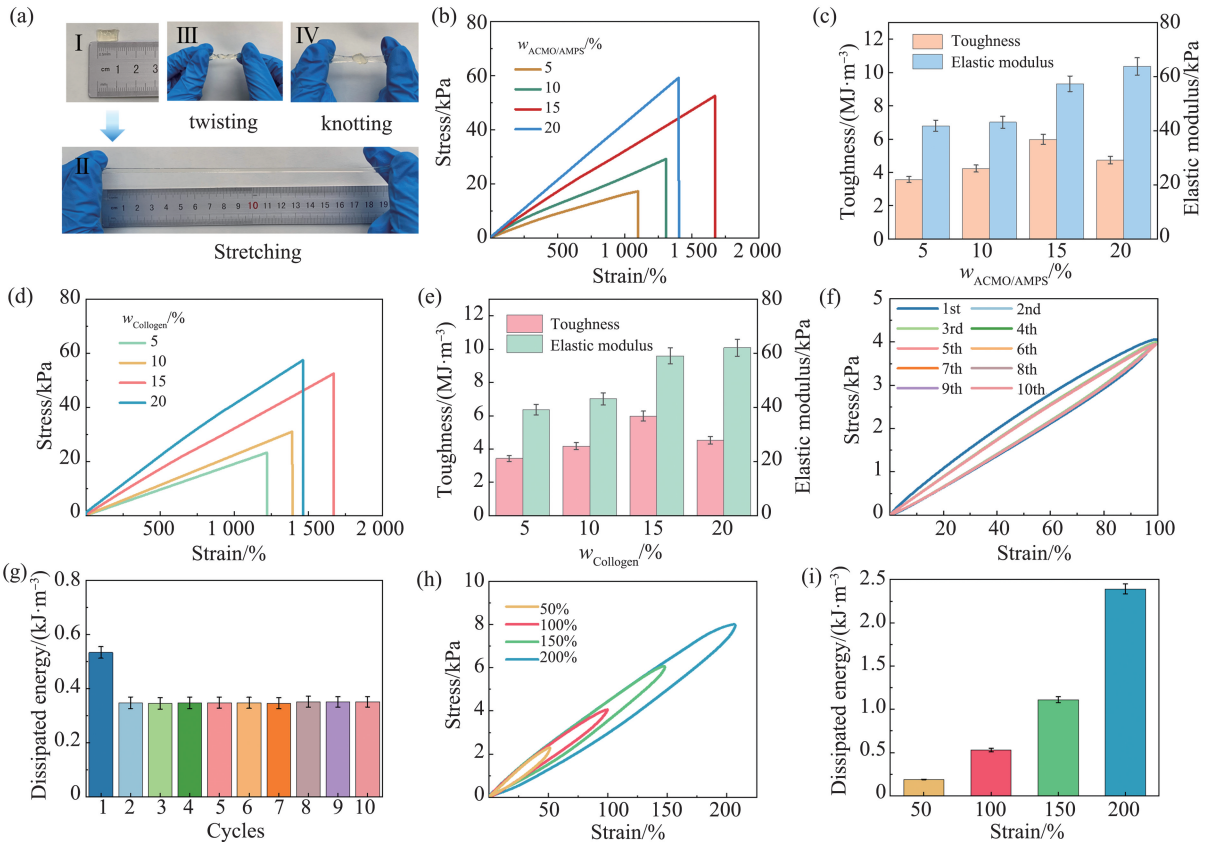


图 2 PCP 水凝胶的机械性能: (a) PCP 水凝胶在初始状态 (I)、拉伸 (II)、扭曲 (III) 和打结 (IV) 形变后的照片; (b—c) PCP 水凝胶随着 AMPS/ACMO 浓度变化的应力-应变曲线以及弹性模量和韧性变化; (d) PCP 水凝胶在不同胶原蛋白浓度时的应力-应变曲线 (e) 以及弹性模量和韧性大小; (f—g) PCP 水凝胶在 100% 应变下连续 10 次的加载-卸载曲线以及相应的耗散能; (h—i) PCP 水凝胶在不同应变 (50%、100%、150%、200%) 下的拉伸循环曲线和相应的耗散能

Fig.2 Mechanical properties of PCP hydrogels: (a) photographs of PCP hydrogel: (I) initial state, (II) stretching, (III) twisting, and (IV) knotting; (b) tensile stress-strain curves, (c) corresponding elastic modulus and toughness of PCP hydrogel with different ACMO/AMPS contents; (d) tensile stress-strain curves, (e) corresponding elastic modulus and toughness of PCP hydrogel with different collagen contents; (f) ten consecutive loading-unloading curves and (g) corresponding dissipated energy of PCP hydrogel under 100% strain; (h) tensile cyclic curves and (i) corresponding dissipated energy of PCP hydrogel at different strain (50%, 100%, 150%, 200%)

2.3 PCP 水凝胶的粘附性能

水凝胶传感器强的粘附性能不仅能够保持传感器与复杂表面的无缝衔接而且能够保证稳定的电信号传

输,因此,粘附性能也是可穿戴传感器要具备的一个重要性能。由于凝胶网络中丰富的羟基、胺基和羧基等活性官能团的存在,PCP水凝胶可以与不同材料的表面形成界面交联作用而紧密地粘附在无机、有机以及生物组织材料上(图3(a))。为了定量的表征水凝胶的粘附性能,将凝胶粘附在两个相同的基底材料之间,进行搭接-剪切试验测定凝胶对不同基底的粘附强度。随着拉伸应力不断增加,水凝胶逐渐从基质表面脱离下来。由于水凝胶中丰富的官能团能够与纸张表面的羟基和羧基形成大量的氢键并且纸张粗糙的表面增加了与水凝胶的接触面积,因此,水凝胶对纸张的粘附强度最大,可以达到97 kPa。水凝胶中的官能团可以与猪皮中的胺基和羧基形成氢键,对猪皮的粘附强度为54 kPa,能够满足可穿戴设备的需求^[18]。由于玻璃光滑的疏水表面,水凝胶对玻璃的粘附强度仅为40 kPa。PCP水凝胶表面的活性基团可与橡胶、塑料等有机材料形成界面相互作用,对橡胶和塑料的粘度强度分别为66 kPa和55 kPa。此外,水凝胶还可与金属表面形成金属配位键,从而牢固的粘附在金属材料上。PCP水凝胶对不同基底材料的强粘附作用为其在可穿戴设备中的应用奠定了基础。

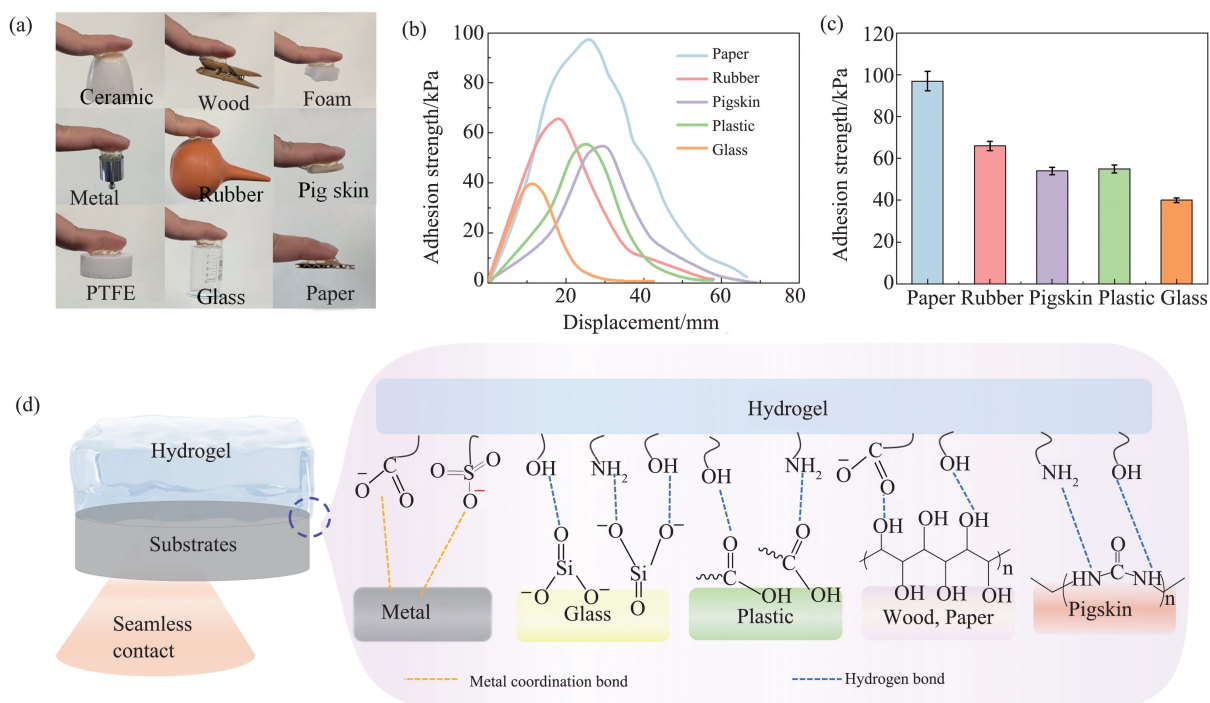


图3 PCP水凝胶的粘附性能:(a)PCP水凝胶粘附在不同材料的基底上;(b—c)PCP水凝胶对不同基底的粘附强度;(d)PCP水凝胶对不同基底的粘附机理

Fig.3 Adhesive properties of PCP hydrogels; (a) photographs of PCP hydrogels firmly adhered to different substrates; (b) lap-shear curves and (c) adhesion strength of PCP hydrogel to various substrates; (d) adhesion mechanism of PCP hydrogel to various substrates

2.4 PCP水凝胶的电学性能

水凝胶优异的导电性是保证其可穿戴设备中精确信号传输的基础。PCP水凝胶三维网络的多孔结构为其网络中 H^+ 、两性分子AMPS、植酸分子的迁移提供了导电通道,因此PCP水凝胶具有优异的导电性,其电导率为 2.83 mS/cm 。将PCP水凝胶与LED灯泡串联形成闭合电路后,可以将LED灯点亮。当PCP水凝胶被拉伸时,LED灯的亮度变暗,而当PCP水凝胶恢复到初始状态时,LED灯也恢复到最初的亮度(图4(a)),这说明PCP水凝胶具有应变响应性,并且能够将形变转化成可以检测的电信号。为了定量的表征水凝胶的应变响应性,测定了PCP水凝胶在不同形变(ε)下的相对电阻变化($\Delta R/R_0$)。如图4(b)所示,在 $0\sim 1\ 600\%$ 的形变范围内, $\Delta R/R_0$ 随着形变的增加而增加,有3个线性变化区域。水凝胶的应变灵敏度用GF来表示,在 $0\sim 600\%$ 的应变范围内,GF为2.1,在 $600\%\sim 1\ 000\%$ 应变范围内,GF为4.72,而当应变增加至 $1\ 600\%$ 时,GF的数值高达12.34,说明PCP水凝胶在很宽的应变范围内都具有很高的应变灵敏度。在小应变条件下,拉伸会导致水凝胶网络不均匀和横截面积减小,这阻碍了离子传输导致电阻增加,从而产生较低的灵敏因子。随着拉伸应变的增加,自由离子之间的距离增加,单位体积内的离子浓度与离子传输的横截面积均会减小,导致电阻增加,灵敏因子增加。随着凝胶进一步被拉伸,凝胶的导电网络被破坏,导电横截面积

进一步减小,导电通道长度增加,电阻急剧增加,灵敏因子更高。当以 20% 应变幅度将水凝胶逐渐拉伸至 100% 再逐渐恢复到 0 时, $\Delta R/R_0$ 也呈现出稳定的阶梯型变化(图 4(c)),说明 PCP 水凝胶能够稳定实时监测不同形变的变化,并且电信号的变化没有滞后性。此外,PCP 水凝胶还能够准确地检测不同的大(100%~1 200%)、小(5%~40%)形变(图 4(d),(e)),说明其应变监测的准确性和可靠性。同时,PCP 水凝胶对拉伸形变具有快速的响应性,其响应时间为 125 ms,恢复时间为 130 ms(图 4(f))。在 100% 的拉伸应变下,对 PCP 水凝胶进行 300 次的加载—卸载循环测试,从图 4(g) 中可以看出,输出的电信号是稳定且可重复的,说明 PCP 水凝胶具有长期稳定的应变传感性能。

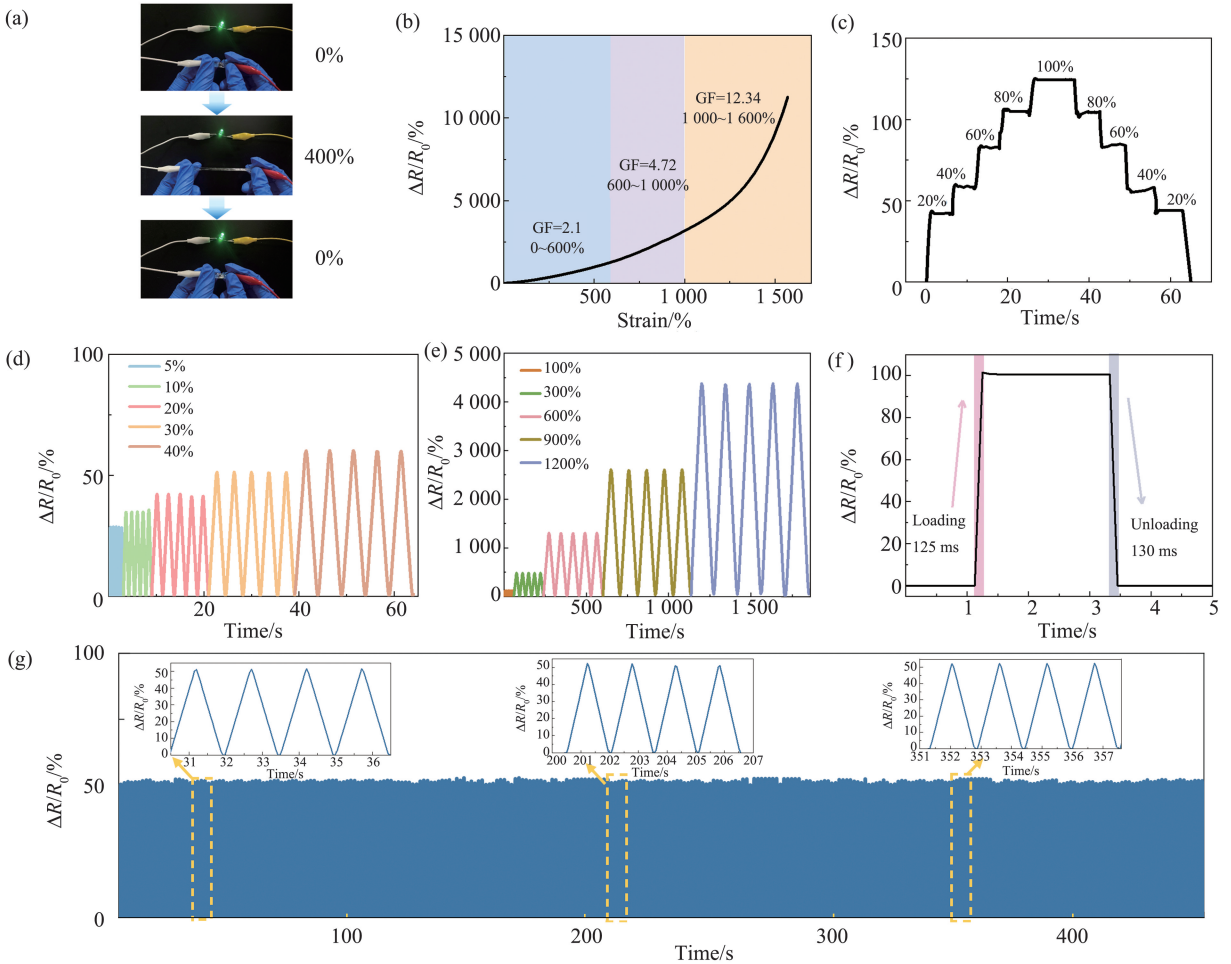


图 4 PCP 水凝胶的电学性能: (a) PCP 水凝胶不同形变下 LED 灯的亮度变化; (b) PCP 水凝胶在不同应变下的相对电阻值变化 ($\Delta R/R_0$) 及相应的 GF 大小; (c) 以 20% 的应变幅度将 PCP 水凝胶逐渐拉伸至 100% 然后恢复至 0 时相对电阻值的变化,PCP 水凝胶在小应变(d)和大应变(e)拉伸循环时的 $\Delta R/R_0$ 变化; (f) PCP 水凝胶对 100% 形变的响应性; (g) PCP 水凝胶在 100% 的应变下,连续加载—卸载 300 个循环时的 $\Delta R/R_0$ 变化

Fig.4 Electrical properties of PCP hydrogels: (a) brightness variation of LED under different strain; (b) plots of the relative resistance change ($\Delta R/R_0$) versus strain (0–1 600%) and the corresponding strain sensitivity factor (GF); (c) relative resistance changes in response to a stepwise change in 20% strain from 0 to 100% and to 0%. $\Delta R/R_0$ of the hydrogel sensor in response to cyclical change in (d) small strain (5%–40%) and (e) large strain (100%–1 200%); (f) response and recovery time of hydrogel sensor at 100% strain; (g) 300 cyclic stability tests of the hydrogel sensor at 100% strain

2.5 PCP 水凝胶传感器用于人体运动监测

基于 PCP 水凝胶类皮肤的弹性、高的导电性、强的粘附性以及优异的应变传感性能,可以将 PCP 水凝胶组装成应变传感器贴附于人体不同部位,实现对人体运动信号的实时监测。如图 5(a) 所示,将 PCP 水凝胶贴在食指的关节处,当食指逐渐弯曲到 90° 时, $\Delta R/R_0$ 的数值也逐渐增加,并且在同一弯曲角度时, $\Delta R/R_0$ 的值基本保持不变,说明 PCP 水凝胶可以精确的感知手指的运动并且识别出手指的弯曲程度。同时,PCP 还能准确地识别手指的弯曲速率,并且当手指的弯曲速率不同时,能输出不同频率的电信号(图 5(b))。将 PCP 水凝胶贴在手腕、手肘、膝盖等关节部位时,可以准确地监测出这些关节部位的弯曲运动(图 5(c)—(e))。由于不同的关节运动引起水凝胶不同的大小形变,输出电信号的波形不同,因此,通过分析波形的振

幅和宽度的不同,可以识别出不同的运动类型。PCP水凝胶不仅可以监测较大形变的关节运动,还可以精准地监测面部表情以及生理信号等微小形变的肌肉运动。将PCP水凝胶贴在嘴角和眼角处,当重复微笑和眨眼时会引起面部肌肉的变化而引起水凝胶的微小形变,输出了循环稳定的电信号(图5(f)、(g))。把PCP水凝胶贴在喉结处,也能够准确的监测到吞咽时引起的微小形变(图5(h))。因此,PCP水凝胶传感器可以准确地感知不同人体活动引起的形变大小并将其精确地转化成稳定的电信号,在关节疾病诊断、健康管理和运动训练中具有广阔的应用前景。

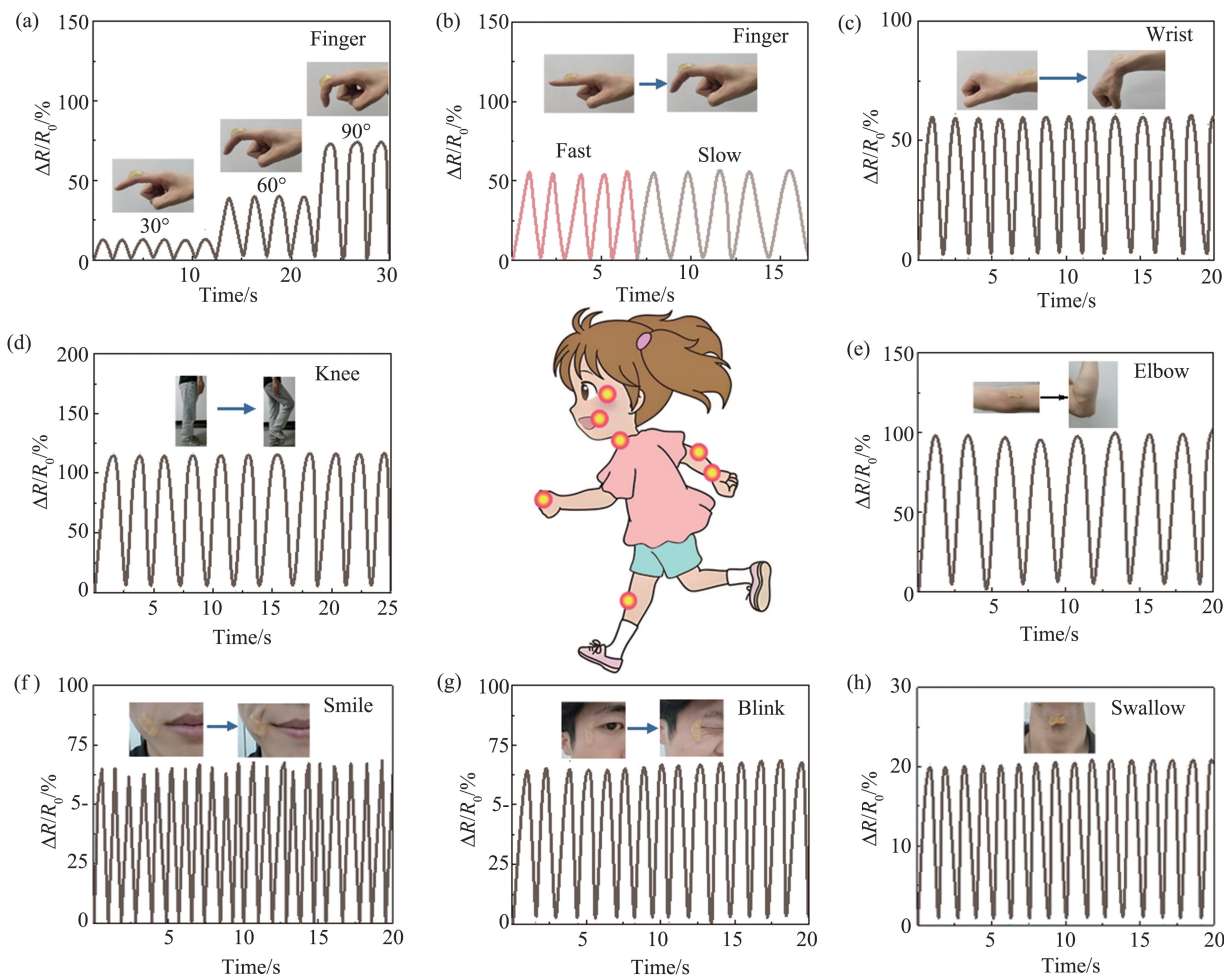


图5 PCP水凝胶传感器在人体运动监测中的应用:(a)食指不同弯曲角度;(b)食指不同频率下弯曲;(c)手腕弯曲;(d)膝盖弯曲;(e)手肘弯曲;(f)微笑;(g)眨眼;(h)吞咽

Fig.5 The application of PCP hydrogel as strain sensor for human activities detection: (a) finger bending at different angles; (b) finger bending at different speeds; (c) wrist bending; (d) knee bending; (e) elbow bending; (f) smiling; (g) blinking; (h) swallowing

2.6 PCP水凝胶的抗冻性能

植酸分子兼具氢键供体和受体的特性,可以与水分子形成强的氢键作用,从而降低水的凝固点,有效地增强水凝胶的抗冻性能。如图6(a)所示,在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下PCP水凝胶仍然不会出现冰点而凝固,并且在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置72h后,水凝胶的外观形貌没有任何变化。PCP水凝胶经过低温冷冻后仍然保持良好的拉伸性能,拉伸强度为56.41 kPa,断裂拉伸率为1 630.96% (图6(b))。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下,PCP水凝胶对应变也具有较高的灵敏度,其GF值可以达到10.59(1 600%),并且PCP水凝胶对应变具有快速的响应性(响应时间为140 ms,恢复时间为150 ms)和循环稳定性,这说明在低温条件下PCP水凝胶也具有优异应变传感器性能(图6(c)—(e))。基于PCP水凝胶的优异抗冻性能,在低温条件下,将PCP水凝胶传感器贴附在人体的皮肤上,也可以实现对人体关节等较大形变和肌肉运动等微小形变的实时监测。因此,PCP水凝胶传感器在极端的寒冷天气中也能精确地监测人体运动信号,拓宽了可穿戴传感器的使用范围。

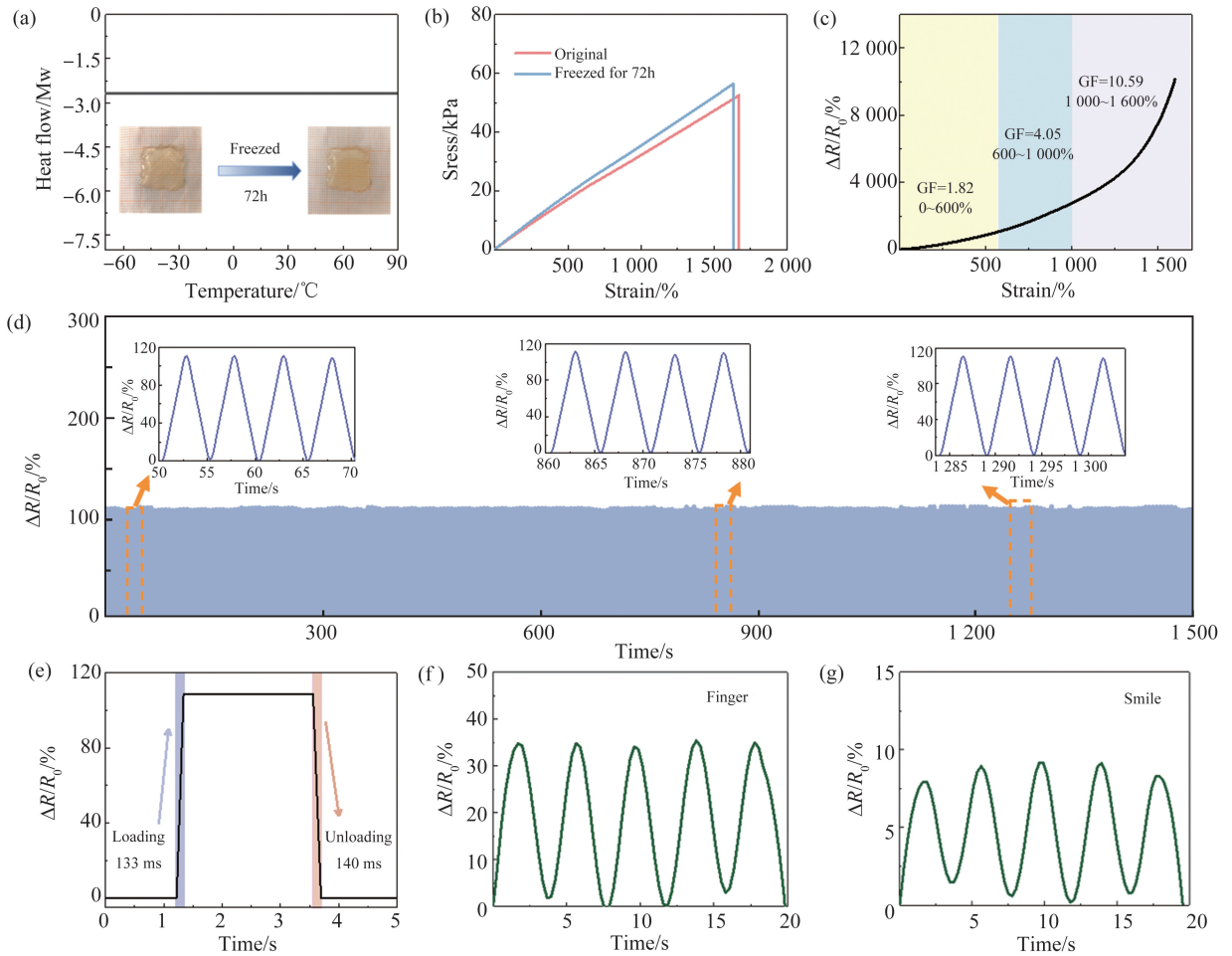


图 6 PCP 水凝胶的抗冻性能: (a) PCP 水凝胶的 DSC 图谱以及冷冻前后的形貌变化; (b) PCP 水凝胶冷冻前后的应力-应变曲线; (c) 冷冻后的 PCP 水凝胶在不同应变下的 $\Delta R/R_0$ 变化; (d) 冷冻后的 PCP 水凝胶在 100% 应变下 300 次循环的 $\Delta R/R_0$ 变化; (e) 冷冻后 PCP 水凝胶对 100% 应变的响应性; 冷冻后 PCP 水凝胶传感器对手指弯曲 (f) 和微笑 (g) 的实时监测

Fig.6 Anti-freezing properties of PCP hydrogels: (a) DSC curves of PCP hydrogel and photographs of PCP hydrogels before and after storing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h; (b) stress-strain curves of PCP hydrogels before and after storing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h; (c) relative resistance change of hydrogels versus applied strain (0–1 600%) after storing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h; (d) relative resistance change of PCP hydrogel under 100% strain in 300 successive cycles after storing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h; (e) response and recovery time of the PCP hydrogel under 100% strain after storing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 h; (e) response of PCP hydrogel sensor to finger flexion (f) and smiling (g) in cold conditions ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3 结论

受自然界中生物体抗冻性能启发,将 AMCO 和 AMPS 单体与胶原蛋白在植酸的水溶液中聚合得到了具有抗冻性能的 PCP 多功能水凝胶。植酸具有较高的导电性,不仅可以与水分子形成氢键,降低水的凝固点,还可以提高水凝胶的导电性。两性分子 AMPS 的加入既可以增加凝胶交联网络的密度增强机械性能又可以进一步提高水凝胶的导电性,实现了高导电性和强机械性能之间的协同作用。由于水凝胶中丰富的胺基、羧基和羟基等官能团能够与基底材料之间形成物理交联作用,因此可以牢固地粘附在不同材料的基底上。同时水凝胶中氢键和静电等物理交联作用具有动态可逆的特点,使得水凝胶具有优异的抗疲劳性和机械稳定性。PCP 水凝胶实现了机械柔性、粘附性、抗疲劳性和抗冻性等综合性能的优化,将其组装成传感器后对应变具有较高的灵敏度和快速的响应性,可以直接贴附在人体上实现人体运动信号的实时监测,并且在低温条件下也能精确地监测人体活动信号。本文的研究工作为多功能水凝胶传感器的构建提供了新的思路,满足了水凝胶电子设备在特殊环境中的应用,拓宽了其应用范围。

参考文献:

- [1] ZHAO C Z, PARK J, ROOT S E, et al. Skin-inspired soft bioelectronic materials, devices and systems[J]. *Nature Reviews Bioengineering*, 2024, 2(8):671-690.
- [2] WON D, KIM H, KIM J, et al. Laser-induced wet stability and adhesion of pure conducting polymer hydrogels[J]. *Nature Electronics*, 2024, 7(6):475-486.
- [3] YANG R X, TU Z T, CHEN X Y, et al. Highly stretchable, robust, sensitive and wearable strain sensors based on mesh-structured conductive hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480:148228.
- [4] LUO G X, XIE J Q, LIU J L, et al. Highly conductive, stretchable, durable, breathable electrodes based on electrospun polyurethane mats superficially decorated with carbon nanotubes for multifunctional wearable electronics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:138549.
- [5] TANG H, LI Y F, LIAO S F, et al. Multifunctional conductive hydrogel interface for bioelectronic recording and stimulation [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2024, 13(22):2400562.
- [6] LI P Y, SUN W X, LI J L, et al. N-type semiconducting hydrogel[J]. *Science*, 2024, 384(6695):557-563.
- [7] WON D, BANG J, CHOI S H, et al. Transparent electronics for wearable electronics application[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(16):9982-10078.
- [8] GHOSH A, PANDIT S, KUMAR S, et al. Designing dynamic metal-coordinated hydrophobically associated mechanically robust and stretchable hydrogels for versatile, multifunctional applications in strain sensing, actuation and flexible supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475:146160.
- [9] LIU C L, ZENG B X, JIANG L, et al. Tough and self-healable double-network hydrogel for environmentally resistant all-in-one supercapacitors and strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460:141787.
- [10] WANG G, LIU M, ZHANG C, et al. Amylopectin-assisted hydrogel conductors for multi-modal physiological signal acquisition[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 207:112843.
- [11] TAO X Y, ZHU K H, CHEN H M, et al. Recyclable, anti-freezing and anti-drying silk fibroin-based hydrogels for ultrasensitive strain sensors and all-hydrogel-state super-capacitors[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 32:101624.
- [12] WANG Z Y, ZOU X J, YANG Z W, et al. Highly sensitive temperature detection based on a frost-and dehydration-resistive ion-doped hydrogel-MXene composite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29):35525-35533.
- [13] HE L, WANG J Q, WENG S, et al. A high-strength, environmentally stable, and recyclable starch/PVA organohydrogel electrolyte for flexible all-solid-state supercapacitor[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 306:120587.
- [14] SHI X J, XU L L, XU Q L, et al. Ultrasoft conducting polymer hydrogels with large biaxial strain and conformal adhesion for sensitive flexible sensors[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(21):10560-10570.
- [15] REN H, ZHANG Z, CHENG X L, et al. Injectable, self-healing hydrogel adhesives with firm tissue adhesion and on-demand biodegradation for sutureless wound closure[J]. *Science Advances*, 2023, 9(33):eadh4327.
- [16] GAO J L, LI X M, XU L N, et al. Transparent multifunctional cellulose-based conductive hydrogel for wearable strain sensors and arrays[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 329:121784.
- [17] WANG J, DU P, HSU Y I, et al. Rapid preparation of dynamic-crosslinked nanocomposite hydrogel sensors with efficiency self-healing and adhesion properties for elderly health and sleep management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480:148324.
- [18] WANG W Y, GUO P S, LIU X, et al. Fully polymeric conductive hydrogels with low hysteresis and high toughness as multi-responsive and self-powered wearable sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32):2316346.

(编辑:胡春燕)