

低分子量超分子-聚合物双网络低共熔凝胶的构建、机理及应变传感应用

杨俊康,王龙飞,宋梓玉,张涛,武文娜*

(烟台大学化学化工学院,山东烟台264005)

摘要:低共熔凝胶作为一种替代传统温度不耐受型水凝胶和昂贵的离子液体凝胶的新型材料,在构建柔性电子器件方面引起了极大的关注。目前通过聚合物交联或低分子量胶凝剂制备的低共熔凝胶存在拉伸性有限和电导率低的问题。在此,本文利用构建双网络体系的策略成功制备一种超分子-聚合物双网络(SP-DN)低共熔凝胶,即将一种低分子量的超分子网络(牛磺脱氧胆酸钠,NaTDC)引入低共熔凝胶的共价聚合物网络(丙烯酸羟乙酯,HEA)中。由于超分子-聚合物双网络独特的能量耗散机制,大幅度提升凝胶的拉伸性能。在最佳的制备条件下,双网络凝胶的断裂伸长率高达650%,断裂拉伸强度为0.37 MPa。借助于超分子凝胶剂和低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)的优势,凝胶在宽温度范围(60~100 °C)内具有优异的电导率,在不同应变范围内表现出较高的传感灵敏度(gauge factor, GF=0.01)和稳定性,有望进一步应用于可穿戴应变传感器。该设计策略为开发其他新型柔性导电材料提供参考。

关键词:超分子;双网络;低共熔凝胶;应变传感

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

引用格式:杨俊康,王龙飞,宋梓玉,等.低分子量超分子-聚合物双网络低共熔凝胶的构建、机理及应变传感应用[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):173-180.

Construction, mechanism and strain sensing application of low-molecular-weight supramolecular-polymer double-network eutectogels

YANG Junkang, WANG Longfei, SONG Ziyu, ZHANG Tao, WU Wenna*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: Eutectogels as a novel material that can replace traditional temperature-sensitive hydrogels and expensive ionic liquid gels, have attracted significant attention in the construction of flexible electronic devices. Currently, eutectogels prepared by polymer crosslinking or low-molecular-weight gelators suffer from the limited stretchability and low conductivity. Herein, we successfully constructed a supramolecular-polymer double-network (SP-DN) eutectogel by introducing a low-molecular-weight supramolecular network (sodium taurodeoxycholate, NaTDC) into the covalent polymer network (2-hydroxyethyl acrylate, HEA). Due to the unique energy dissipation mechanism of the supramolecular-polymer double network, the tensile performance of the eutectogel was significantly enhanced. Under the optimal preparation conditions, the double-network eutectogel exhibited a fracture elongation of up to 650% and a fracture tensile strength of 0.37 MPa. Benefiting from the advantages of the supramolecular gelator and DES (deep eutectic solvent), the eutectogel exhibited excellent conductivity over a wide temperature range (60–100 °C), and showed high sensing sensitivity (gauge factor, GF=0.01) and stability within different strain ranges. They are expected to be further applied in wearable strain sensors. This design strategy provides a reference for the development of other novel flexible conductive materials.

Key words: supramolecular; double network; eutectogel; strain sensing

0 引言

近年来,压力与触觉传感技术在可穿戴电子设备、电子皮肤以及软体机器人等诸多领域发挥关键作

收稿日期:2025-04-08;网络出版时间:2025-09-30 15:58:41

基金项目:国家自然科学基金青年项目(22302167);山东省自然科学基金青年项目(ZR2023QB166);山东省青年科技人才托举工程(SDAST2024QTA065)

第一作者:杨俊康(2001—),女,硕士研究生,研究方向为胶体与界面化学。E-mail:junkangl@s.ytu.edu.cn

*通信作者:武文娜(1993—),女,讲师,硕士生导师,博士,研究方向为胶体与界面化学。E-mail:wuwenna@ytu.edu.cn

用^[1-4],这也促使传统的电子导电材料向离子导电软材料发展。相较于传统的电子导电材料,通过离子传输来实现导电的离子导电型材料更符合仿生学的概念,因此开发多功能离子导体软材料成为研究热点^[5-6]。同其他软材料相比,凝胶在导电性、柔韧性、可拉伸性和生物相容性等方面具有突出优势。凝胶按分散介质的不同可以分为很多不同的种类,包括水凝胶、有机(离子液体)凝胶、低共熔凝胶等^[7-9]。其中,低共熔凝胶(eutectogels)由聚合物网络结构或低分子量凝胶剂在低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)中通过超分子聚集构成,属于一类新兴的软材料^[10-12]。DES具有高导电性、低蒸气压、高热稳定性以及低成本等特点,这些固有特性使得低共熔凝胶成为对温度不耐受的水凝胶和昂贵的离子液体凝胶的潜在替代型柔性离子导体,因此在能源、(生物)电子学和环境科学等领域中具有潜在的应用价值。目前,常见的共价聚合物低共熔凝胶,如聚丙烯酰胺和聚丙烯酸酯低共熔凝胶,存在自修复能力差、拉伸性和导电性有限的问题。不同于永久共价交联的聚合物凝胶,由小分子凝胶剂(分子量低于3 000 Da)在溶剂中通过可逆非共价相互作用自组装而成的低分子量超分子低共熔凝胶,具有出色的自修复能力和较高的导电性,但其机械性能和加工性能较差。

构建双网络结构已被证明是一种增强交联网络强度的有效策略^[13-14]。自从发现了由两个相互独立但又相互渗透的网络构成的双网络凝胶以来,科研工作者就一直致力于优化这种凝胶,以期在提高机械强度和韧性的同时,增强其自愈能力和抗疲劳性能,并整合诸如导电性和粘附性等其他功能。目前,大量物理和化学混合型交联的双网络凝胶或完全物理交联的双网络凝胶已被开发,这些材料有望在柔性电子领域得到应用,并且能够解决传统化学交联型凝胶所遇到的不可逆软化和疲劳抗性差等问题^[15-18]。然而,作为聚合物凝胶的一个重要且互补的领域,物理交联的低分子量超分子凝胶网络却很少与聚合物化学网络相结合,用于构建功能性双网络凝胶。因此,与纯聚合物凝胶相比,期望引入低分子量超分子网络可以弥补聚合物体系的缺陷,并优化其他功能。

在此,本研究提出一种低分子量超分子-聚合物双网络(SP-DN)策略,用于制备一种具有高柔韧性、拉伸性、导电性的导电低共熔凝胶(图1),以用于应变传感。与传统的聚合物双网络凝胶系统不同,所提出的超分子-聚合物双网络(SP-DN)策略主要依赖于将小分子牛磺脱氧胆酸钠(NaTDC)在DES中自组装形成的超分子网络,引入丙烯酸羟乙酯(HEA)聚合形成的共价聚合物网络中。鉴于双重交联的协同作用,大大提升低共熔凝胶的机械强度,展现出优异的可拉伸性和断裂韧性,并且通过电导率测试,确定其具有良好的导电性能。最后探索此超分子-聚合物双网络低共熔凝胶在柔性传感方面的应用。

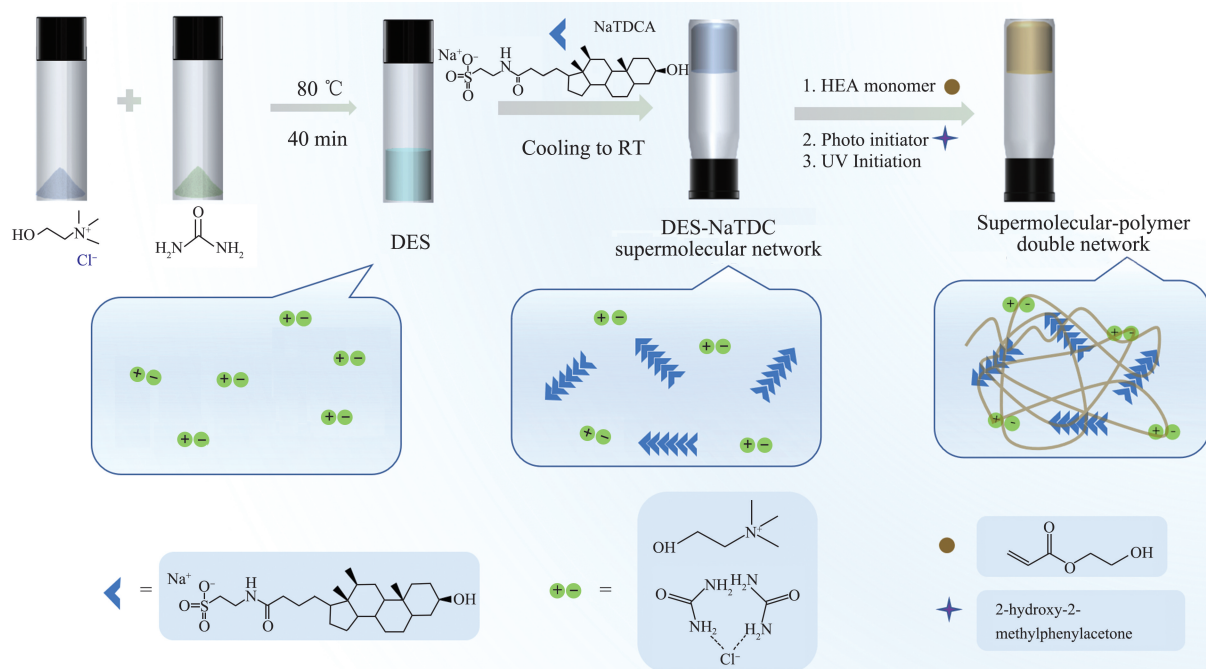


图1 SP-DN 低共熔凝胶制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of SP-DN eutectogel

1 材料与方 法

1.1 实验试剂

氯化胆碱(ChCl,分析纯)、尿素(分析纯)、牛磺脱氧胆酸钠(NaTDC,纯度为 95%)均购自上海源叶生物科技有限公司。丙烯酸羟乙酯(HEA,纯度 $\geq 99\%$)购自上海麦克林生化科技有限公司。2-羟基-2-甲基苯丙酮(2-hydroxy-2-methylphenylacetone,纯度 $\geq 99\%$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。无水乙醇(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 制备凝胶

1.2.1 制备 DES

将氢键受体氯化胆碱(ChCl)和氢键供体尿素(Urea)按照摩尔比为 1:2 混合,在 85 °C 下加热搅拌 40 min,得到无色透明的液体。

1.2.2 低分子量超分子网络的构建

以牛磺脱氧胆酸钠(NaTDC)作为低分子量胶凝剂,探究不同 NaTDC 浓度在 DES(ChCl-Urea)中的组装行为。分别设置 NaTDC 浓度为 100、200、300、400、500 mmol/L,在电子天平上准确称量出每种浓度所需 NaTDC 的质量,分别倒入盛有 DES 的样品瓶中,搅拌加热直至其溶解,随后在室温下静置。通过倒置法宏观观察样品的流动性,初步判断第一层物理网络的形成。

1.2.3 低分子量超分子-聚合物双网络的构建

选取上述制备的物理网络为前驱物,在其降温过程中加入聚合单体丙烯酸羟乙酯(HEA)和光引发剂 2-羟基-2-甲基苯丙酮,混合均匀后将样品瓶置于紫外灯下,通过紫外引发聚合 5 min,待样品冷却后可以明显观察到样品倒置不流动,初步判断双网络凝胶已经形成。

1.3 测试与表征

1.3.1 性能表征

通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F)和透射电子显微镜(TEM, JEM-1400)对凝胶的形貌进行表征。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱通过 V70 FTIR 光谱仪进行测量。样品制备方法:KBr 粉末干燥 2 h,对于固体样品,与 KBr 粉末充分研磨压片后进行测量;对于液体样品,直接涂抹在 KBr 片上即可测量。X 射线衍射光谱(XRD)通过 X 射线衍射仪(BD66000356-01, Rigaku)测试,扫描范围为 5°~40°,扫描速率为 5°/min。DSC 曲线通过差示扫描量热仪进行测试(DSC250, TA Instruments)得到,在氮气保护下升温/降温速率均为 10 °C/min。

1.3.2 流变学测试

在 25 °C 下通过锥板系统(C35/1°Ti L07116)的流变学实验(德国 HAAKE RS6000 流变仪)对凝胶的流变学行为进行测试。应力扫描测量以 1.0 Hz 的频率进行,以确定线性粘弹性区域,然后在选定的区域进行频率扫描测量和应力扫描测试。

1.3.3 拉伸压缩测试

通过电子拉伸机(UTM4103X)对凝胶的力学性能进行测试。将得到的凝胶前驱液分别注入哑铃形模具和圆柱形模具,将凝胶样品的两端用夹具固定在拉伸机上,以 5 cm/min 的速率进行拉伸测试。压缩性能测试的样品为圆柱状(直径 10 mm,高度 8 mm),固定压缩应变为 90%,以 3 cm/min 的速率进行测试。记录拉伸和压缩过程中的应力-应变曲线。

1.3.4 电导率测试

将厚度为 3 mm 的硅胶垫圈切割成直径为 9 mm 的圆形,然后将凝胶样品固定在圆形垫圈内,再将其夹在两个不锈钢电极之间,利用电化学工作站(CH1660E,上海晨华仪器有限公司)进行电化学阻抗测试。频率范围为 0.1 Hz~1 MHz,振幅为 0.6 V。在一系列温度下测量凝胶的变温导电性,将每个凝胶在测试温度下保持 30 min,通过以下公式计算凝胶的导电性:

$$\sigma = \frac{L}{R \times S},$$

其中, L 为凝胶的厚度(本文设置为 0.3 cm); R 为本体电阻,表示阻抗 Nyquist 曲线中与 x 轴的截距(Ω); S 为

凝胶与不锈钢片电极的接触面积(cm^2)。

1.3.5 应变传感器的制备及性能测试

将长条状的双网络低共熔凝胶的两端分别用铜导线进行连接,制备成应变传感器。凝胶拉伸过程中相对电阻的变化通过拉伸机和阻抗分析仪联用进行记录,并根据以下公式计算应变系数(GF):

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

其中, ε 形变系数,表示外加应变。 R_0 和 R 分别表示凝胶在施加应变前和施加应变后的电阻, $\Delta R/R_0$ 为相对电阻。

2 结果与讨论

2.1 DES-NaTDC 超分子网络的制备及结构表征

通过一种简单便捷的一锅法合成包含非共价超分子网络和共价聚合物网络的超分子—聚合物双网络(SP-DN)低共熔凝胶。首先探究低分子量凝胶剂形成的超分子网络。牛磺脱氧胆酸钠(NaTDC)是一类特殊的两亲表面活性剂,也是重要的低分子量凝胶剂(LMWG),既具有刚性的疏水甾体骨架,又具有包含羟基和羧基的亲水基团,因此本文选择生物相容性较好的氯化胆碱和尿素形成的DES作为溶剂,来研究NaTDC在DES中的自组装行为。从样品的外观照片(图2(a))可以看到,当NaTDC浓度大于200 mmol/L时,NaTDC在DES中可以形成倒置不流动的凝胶,并且随着NaTDC浓度的增加,凝胶外观逐渐从透明变为浑浊,这可能是由于组成凝胶的微观聚集结构排列更加无序导致的。如图2(b),从频率扫描结果可以看到,在所测量频率范围内,不同浓度的凝胶样品弹性模量 G' 和粘性模量 G'' 均随频率的增大保持不变,且 $G' > G''$,证明凝胶成功形成。图2(c)显示不同浓度的DES-NaTDC凝胶体系的应力扫描结果,可以看到,随着应力的增加, G' 和 G'' 前期基本没有改变,对应于线性粘弹区。并且随NaTDC浓度增加, G' 随之增大。当施加的应力进一步增大到临界值(即屈服应力)时, G' 急剧下降,表明凝胶样品的微观结构被破坏。从图2(d)和图2(e)可以看到,随着NaTDC浓度从300 mmol/L增加到500 mmol/L, G' 从0.3 kPa增加到4.5 kPa,屈服应力也从7.0 Pa增加到>200 Pa,表明凝胶的机械强度增强,凝胶内部NaTDC的微观聚集结构排列更加紧密。

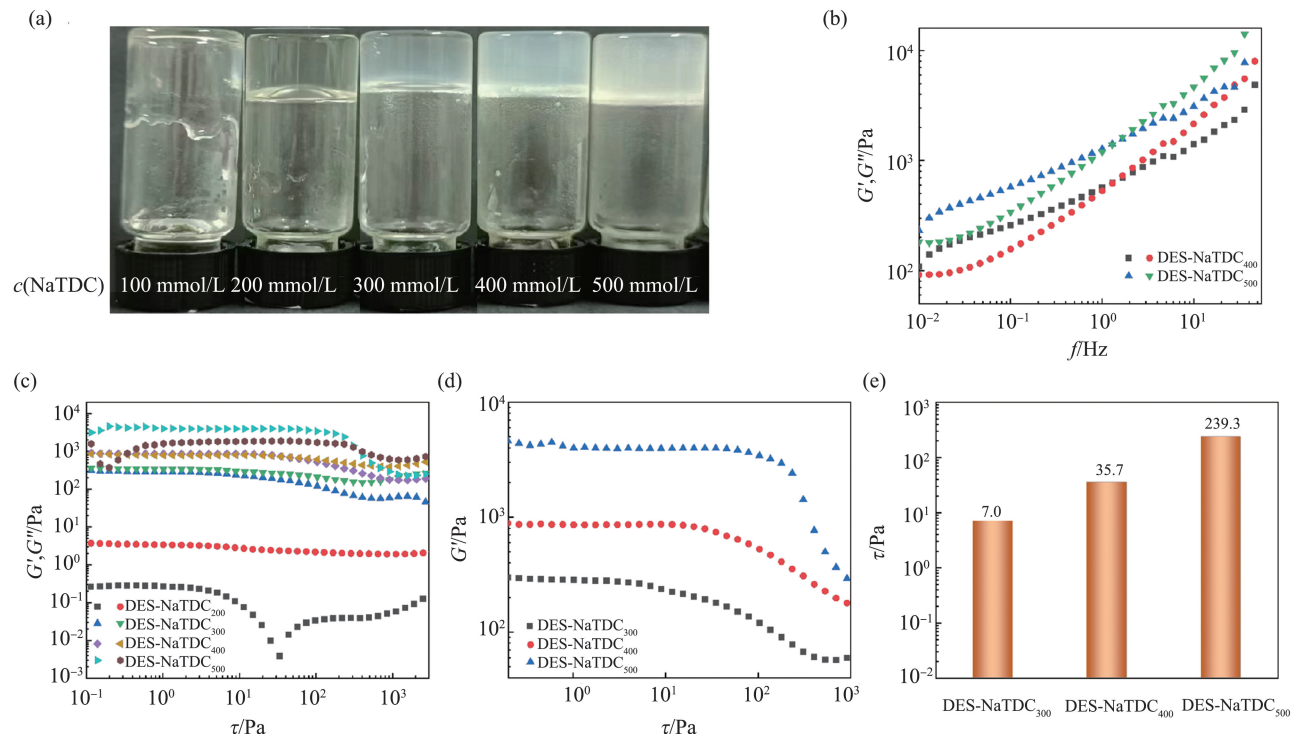


图2 DES-NaTDC凝胶的宏观图及流变表征:(a)样品外观图;(b)频率扫描曲线;(c—d)应力扫描曲线;(e)屈服应力值

Fig.2 Macroscopic images and rheological characterization of the DES-NaTDC gel: (a) photograph of the sample; (b) frequency scanning curves; (c—d) stress scanning curves; (e) yield stress values

为了研究溶剂中分子间的相互作用以及 DES-NaTDC 超分子网络凝胶的形成机理,我们对不同浓度的凝胶样品进行了红外和 XRD 测试。图 3(a)显示了 DES、NaTDC 粉末以及不同凝胶样品的 FT-IR 曲线,可以看出,在 DES 曲线中, $3\ 203\sim 3\ 560\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽带对应于尿素分子中氨基和氯化胆碱分子中羟基的伸缩振动吸收峰, $1\ 658\text{ cm}^{-1}$ 对应于尿素分子中 N—H 的弯曲振动峰。形成凝胶后,DES 的宽带吸收峰红移至 $3\ 476\text{ cm}^{-1}$ 处,尿素的 N—H 弯曲振动峰红移至 $1\ 608\text{ cm}^{-1}$ 处。在 NaTDC 粉末中, $1\ 641\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则对应于 N-H 的弯曲振动峰,形成凝胶后,吸收峰变窄并且发生红移至 $1\ 615\text{ cm}^{-1}$ 处,上述变化表明 NaTDC 分子之间形成强的氢键相互作用,羟基和氨基参与了氢键的形成。此外,从不同浓度凝胶样品的吸收曲线可以看出,曲线基本一致,表明不同浓度的 NaTDC 分子的自组装驱动力相同。

为了进一步探究 NaTDC 分子的组装结构,分别对不同浓度的凝胶样品进行了 XRD 测试。如图 3(b)所示,有 3 个极好分辨的特征峰,位置分别在 9.4° 、 16.9° 和 19.0° ,且随 NaTDC 浓度的增加,衍射峰强度逐渐增强。根据布拉格定律计算出 3 个峰对应的间距 d 分别为 0.9 、 0.54 和 0.47 nm ,其中 0.9 nm 的间距相当于一个脱氧胆酸盐阴离子宽度(0.60 nm)的两倍, 0.54 nm 的间距 d 相对于 $1/3$ 个脱氧胆酸盐阴离子的长度(1.5 nm)^[19],可能是每个单元中两个脱氧胆酸盐阴离子的连接方式不同^[20],证明 NaTDC 形成独特的两层结构。至于间距 d 为 0.47 nm 的峰,很难指出准确的结构,可能与倾斜排列^[21]引起的一些循环单元有关。因此,我们提出 NaTDC 在 DES 中可能存在的分子排列方式模型,如图 3(c)所示。

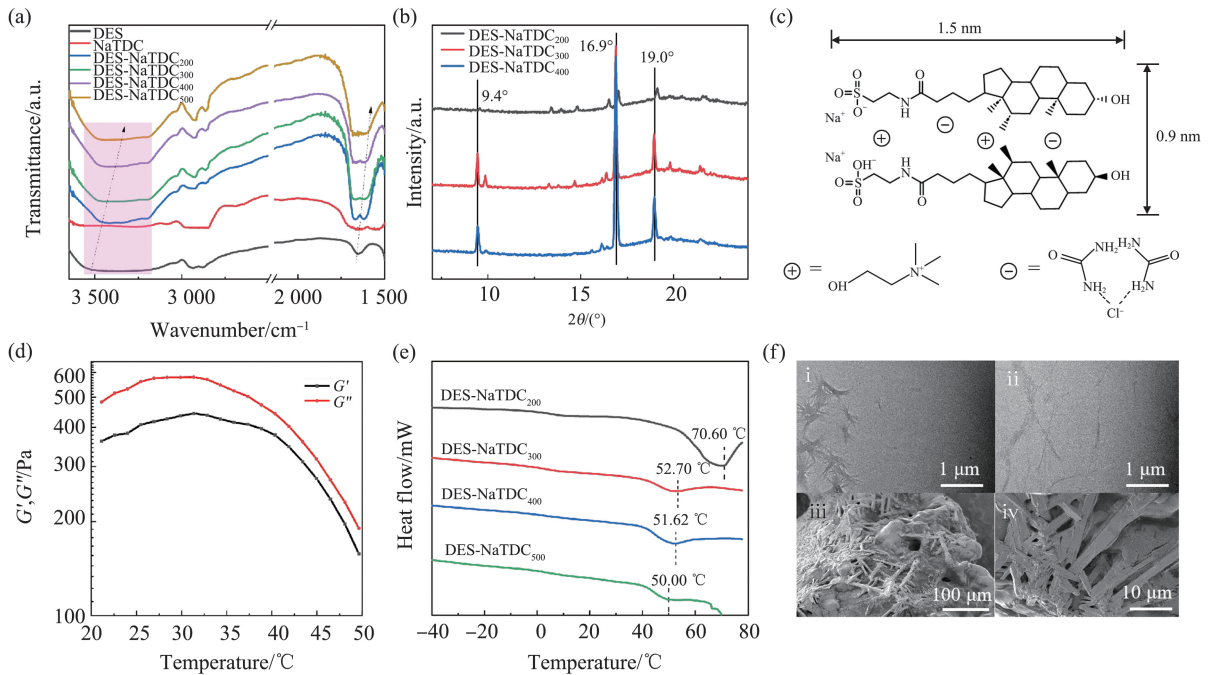


图 3 DES-NaTDC 凝胶的结构、热稳定性及形貌表征: (a) DES、NaTDC 粉末以及不同凝胶样品的 FT-IR 曲线; (b) DES-NaTDC 凝胶的 XRD 曲线和 (c) 可能的分子排列模型; (d) DES-NaTDC 凝胶的变温流变和 (e) DSC 曲线; (f) 不同凝胶的 TEM 和 SEM 形貌图(i: DES-NaTDC₂₀₀; ii: DES-NaTDC₃₀₀; iii 和 iv: DES-NaTDC₅₀₀)。

Fig.3 Structural, thermal stability and morphological characterization of DES-NaTDC gel: (a) FT-IR spectra of DES, NaTDC powders and gel samples; (b) XRD curves of DES-NaTDC gel and (c) possible molecular arrangement models; (d) temperature-dependent rheological curves of DES-NaTDC gels and (e) DSC curves; (f) TEM and SEM morphologies of different gels (i: DES-NaTDC₂₀₀; ii: DES-NaTDC₃₀₀; iii and iv: DES-NaTDC₅₀₀)

接着我们测试 DES-NaTDC 超分子网络的热稳定性。首先从变温流变曲线(图 3(d))可以看出,凝胶样品弹性模量 G' 和粘性模量 G'' 均随温度的升高逐渐降低,表明凝胶内部的网络结构随温度的升高发生了破坏。这是因为温度升高导致网络内部的氢键断裂进而使凝胶结构坍塌;其次由 DSC 曲线(图 3(e))得知凝胶的相转变温度为 $51\text{ }^\circ\text{C}$,即 sol-gel 转变温度为 $51\text{ }^\circ\text{C}$,结果与变温流变相一致。最后利用 TEM 和 SEM 表征技术,探究 DES-NaTDC 超分子凝胶的微观结构,结果如图 3(f)所示,凝胶形貌的致密程度随着 NaTDC 胶凝剂浓度的增加而增加。从 TEM 照片可以看到,NaTDC 较低时(浓度为 200 mmol/L),凝胶内部呈现长度较短、直径较细的短小纤维;当浓度增大到 300 mmol/L 时,纤维进一步变长构成相对松散的网状结构。当浓度进一步增大到 500 mmol/L 时,SEM 照片显示凝胶内部纤维变粗并且相互缠绕构成致密的三维网状结构。这也与上述流变测试和 XRD 的结果相一致。

2.2 超分子-聚合物双网络低共熔凝胶的制备及力学性能表征

在上述 DES-NaTDC 超分子网络中引入 HEA 单体,通过紫外聚合形成聚合物共价网络,进而构建了超分子-聚合物双网络低共熔凝胶。首先将小分子凝胶剂 NaTDC 溶解在 DES 中,随后与聚合物单体(HEA)和光引发剂共混,在 365 nm 紫外灯下照射,通过光引发使单体发生自由基聚合,进而形成互穿的 SP-DN 凝胶。

为了研究双网络低共熔凝胶的微观结构,首先对制备的凝胶样品进行 SEM 测试。结果如图 4(a)所示,其形貌表现为典型的聚合物无定形结构,且呈现褶皱结构,表明成功聚合。接着探究双网络低共熔凝胶的力学性能,由于 NaTDC 浓度、聚合物单体 HEA 添加量以及光引发聚合时间均会影响 SP-DN 凝胶的机械强度,因此可通过改变三者的参数来调控其机械性能。我们首先固定聚合时间为 3 min、NaTDC 浓度为 400 mmol/L,依次增大 HEA 添加量,分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 mL。结果如图 4(b) v 所示,均可以形成软弹性凝胶,从宏观测试可以得知 0.7 mL 和 0.9 mL 添加量的凝胶较硬,0.1 mL 和 0.3 mL 凝胶弹性较差,0.5 mL 凝胶在任意拉伸、扭曲、折叠状态下均不发生断裂,表现出较好的拉伸性(图 4(b)中 i—iv),说明随着 HEA 含量的增加,聚合物链的密度不断增大,因此 SP-DN 凝胶的弹性逐渐上升,但其拉伸性能却呈先上升后下降的趋势,这可能是因为过多的聚合物含量破坏了超分子网络与聚合物网络之间的平衡关系,从而导致其拉伸性能下降。因此,接下来我们固定 HEA 添加量为 0.5 mL,开展后续实验。

随后我们探究 NaTDC 的浓度对凝胶拉伸和压缩性能的影响。如图 4(c)所示,随 NaTDC 浓度增加,SP-DN凝胶的断裂应力增大,断裂伸长率降低,具体地,HEA_{0.5}-NaTDC₁₀₀凝胶的断裂拉伸应变和应力分别为 650%和 0.28 MPa,随着 NaTDC 含量的增加,HEA_{0.5}-NaTDC₄₀₀凝胶(HEA_{0.5}-NaTDC₄₀₀凝胶太硬而无法测试)的断裂拉伸应变降低至 107%,断裂应力增大至 0.37 MPa。类似地,从图 4(d)压缩曲线中可以看出,在 90%的压缩应变下,HEA_{0.5}-NaTDC₁₀₀和 HEA_{0.5}-NaTDC₅₀₀凝胶的压缩应力分别为 53 MPa 和 13 MPa。这些凝胶的断裂拉伸应变远远高于 HEA 聚合物凝胶(太硬而无法进行拉伸和压缩测试),且断裂应力以及压缩应力均高于 DES-NaTDC 超分子凝胶(根据上述流变测试得知屈服应力为 239.3 Pa)。上述结果表明,超分子凝胶网络的引入有效增强了凝胶的机械强度和可拉伸性。这是因为超分子网络作为第一层物理交联网络,在经受外界应力时,其作为“牺牲键”首先断裂以耗散能量,当外力撤去时,由于超分子网络较好的可逆性,因此赋予 SP-DN 凝胶优异的可拉伸性能。此外,SP-DN 凝胶含有大量羟基、氨基、羰基等功能性基团,使其能够通过各种弱相互作用与基底界面发生作用。如图 4(d)所示,通过搭接剪切测试定量地评价 HEA_{0.5}-NaTDC₃₀₀凝胶对玻璃基底界面的粘附性,其粘附强度为 0.9 MPa,说明具有出色的粘附性。

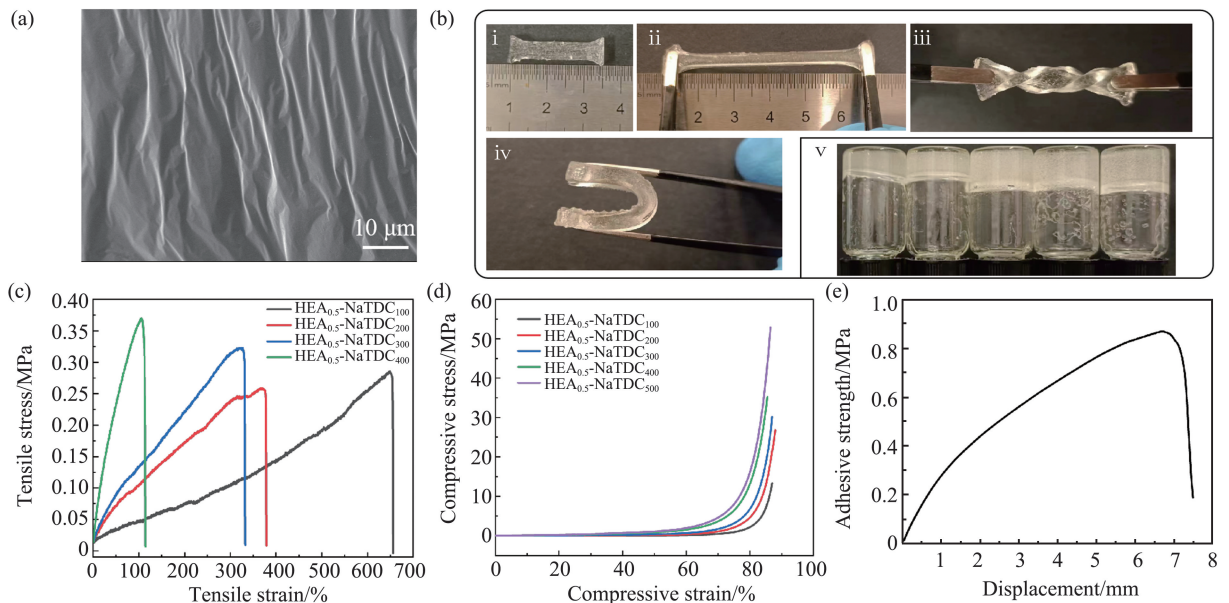


图 4 SP-DN 凝胶的形貌及力学性质表征: (a) SP-DN 的 SEM 表征; (b) HEA_{0.5}-NaTDC₄₀₀ 双网络低共熔凝胶的宏观力学测试(i—iv)以及依次增大 HEA 添加量的凝胶样品图(v); (c) SP-DN 凝胶的拉伸和 (d) 压缩测试; (e) HEA_{0.5}-NaTDC₃₀₀ 凝胶在玻璃基底表面的黏附测试

Fig.4 Morphological and mechanical property characterization of SP-DN gel: (a) SEM characterization of SP-DN eutectogels; (b) macroscopic mechanical tests of HEA_{0.5}-NaTDC₄₀₀ dual-network eutectogel (i—iv) and macroscopic images of eutectogels with increasing concentration of HEA (v); (c) tensile and (d) compressive tests of SP-DN gel; (e) adhesion test of HEA_{0.5}-NaTDC₃₀₀ eutectogel on the glass substrate surface

2.3 超分子-聚合物双网络低共熔凝胶的电化学表征

为了探索 SP-DN 凝胶在可穿戴传感器方面的应用,首先对其电导率进行测试。图 5(a) 为不同浓度双网络凝胶的电导率随温度的变化曲线。由图可以看出不同浓度凝胶的电导率随温度的升高而不断增大,表现出明显的温度依赖性。DES 赋予凝胶以导电性,当温度升高,DES 中的氯化胆碱离子对解离程度增加,从而使载流子密度提升;同时,温度的升高还会使得离子的迁移速率增大,从而使凝胶电导率增大,进而使其在传感器应用方面的可实现性加强。

为进一步确定 SP-DN 低共熔凝胶在可穿戴传感器方面的应用,对其进行应变传感测试,如图 5(b) — (e),即选取了电导率和拉伸性都相对较好的 $\text{HEA}_{0.5}\text{-NaTDC}_{300}$ 凝胶,测试在 0.5%~90% 应变下的相对电阻(图 5(b)、图 5(c)) 以及对分段下的应变灵敏系数 GF(图 5(d)、图 5(e)) 以评估应变传感器的灵敏度。可以观察到,当拉伸应变在可承受应变范围内增加时,凝胶的相对电阻($\Delta R/R_0$) 呈上升趋势并且表现出很好的回弹性。同时,通过对 GF 系数的计算可以看出,该应变传感器具有 2 段不同的 GF 线性响应区间,在低应变区域(0.5%~10%),GF 为 0.008;当拉伸应变增大至 10%~90% 区域,GF 为 0.01,表明该应变传感器具有高灵敏度,这主要归因于凝胶在拉伸状态下单位横截面减小,导致导电路径变窄,阻碍离子的传输使电阻急剧增加,进而使得器件灵敏性提高。鉴于上述优异的拉伸性、导电性和高的灵敏度,该 SP-DN 凝胶有望用于实时监测人体运动和生理活动,进一步开发其在可穿戴器件领域的应用。

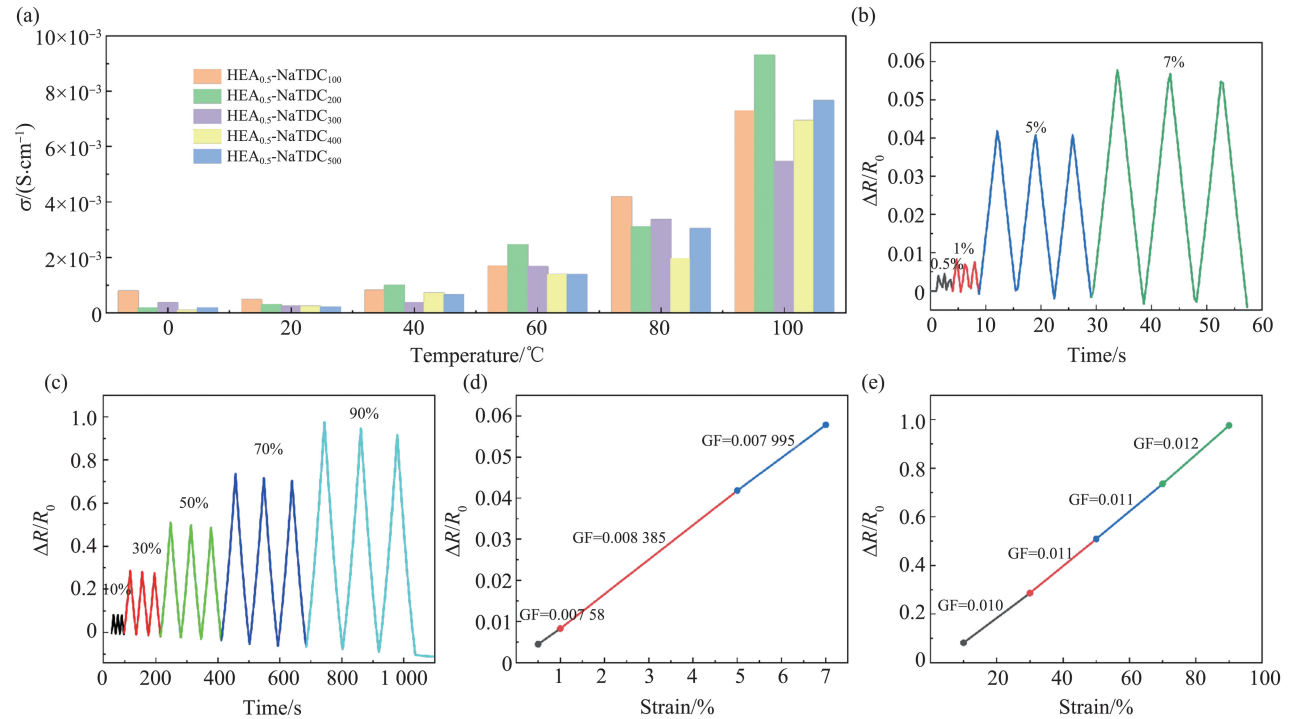


图 5 SP-DN 凝胶的导电性及应变传感测试: (a) SP-DN 低共熔凝胶在不同温度下的电导率测试; (b) $\text{HEA}_{0.5}\text{-NaTDC}_{300}$ 凝胶在 0.5%~10% 应变范围内以及 (c) 10%~90% 应变范围内的相对电阻; (d—e) 对应应变范围内的应变灵敏系数

Fig.5 Electrical conductivity and strain sensing tests of SP-DN gel: (a) conductivity test of SP-DN eutectogels at different temperatures; (b) the relative resistance of $\text{HEA}_{0.5}\text{-NaTDC}_{300}$ eutectogel within the strain range of 0.5%–10%; (c) the relative resistance within the strain range of 10%–90%; (d–e) the Gauge Factor corresponding to the strain range

3 结论

本文成功将一种低分子量的超分子网络引入共价聚合物网络中,制备了一种超分子-聚合物双网络低共熔凝胶。在最佳的制备条件下,双网络凝胶的断裂伸长率高达 650%,断裂拉伸强度为 0.37 MPa。借助于超分子凝胶剂和低共熔溶剂的优势,凝胶在宽温度范围(60~100 $^{\circ}\text{C}$)内具有优异的电导率,在不同应变范围内表现出较高的传感灵敏度(GF=0.01)和稳定性。该设计集成了优异拉伸性和高电导率等关键性能,这些特性源自单个超分子网络和聚合物网络之间的协同作用,再结合 DES 的固有特性,使得 SP-DN 凝胶表现出较高的传感灵敏度和稳定性,成为未来制造先进软离子导体的多功能潜在平台。

参考文献:

- [1] XIONG X Y, LIANG J, WU W. Principle and recent progress of triboelectric pressure sensors for wearable applications[J]. *Nano Energy*, 2023, 113:108542.
- [2] DAI Z Y, LEI M, DING S, et al. Durable superhydrophobic surface in wearable sensors: from nature to application[J]. *Exploration*, 2024, 4(2):20230046.
- [3] DUAN S S, WEI X, ZHAO F Z, et al. Bioinspired young's modulus-hierarchical e-skin with decoupling multimodality and neuromorphic encoding outputs to biosystems[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(31):2304121.
- [4] CHEN Y F, GAO Z Q, ZHANG F J, et al. Recent progress in self-powered multifunctional e-skin for advanced applications[J]. *Exploration*, 2022, 2(1):20210112.
- [5] YUAN H, WANG M T, ZHANG J Q, et al. Hydrogels from chrome shavings for a highly sensitive capacitive pressure sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(16):9797-9805.
- [6] GAO L B, WANG M, WANG W D, et al. Highly sensitive pseudocapacitive iontronic pressure sensor with broad sensing range[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1):1-14.
- [7] SUN Z Y, OU Q D, DONG C, et al. Conducting polymer hydrogels based on supramolecular strategies for wearable sensors[J]. *Exploration*, 2024, 4(5):20220167.
- [8] WU W N, ZHANG X, XU W L, et al. Lithium-ion-doped eutectogel for surface-capacitive sensing touch panel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(22):29248-29256.
- [9] SUN M M, LIU X H, ZHANG T, et al. Hydrophobic ionic conductive elastomer with heterogeneous structure for underwater shock-resistant sensing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(22):13594-13604.
- [10] JOOS B, VOLDERS J, DA CRUZ R R, et al. Polymeric backbone eutectogels as a new generation of hybrid solid-state electrolytes[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(9):3783-3793.
- [11] JAUMAUX P, LIU Q, ZHOU D, et al. Deep-eutectic-solvent-based self-healing polymer electrolyte for safe and long-life lithium-metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(23):9134-9142.
- [12] RUIZ-OLLES J, SLAVIK P, WHITELAW N K, et al. Self-assembled gels formed in deep eutectic solvents: supramolecular eutectogels with high ionic conductivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(13):4173-4178.
- [13] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14):1155-1158.
- [14] CHEN H, LIU Y L, REN B P, et al. Super bulk and interfacial toughness of physically crosslinked double-network hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44):1703086.
- [15] ZHANG W L, LIU X, WANG J K, et al. Fatigue of double-network hydrogels[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, 187:74-93.
- [16] ZHANG F, XIONG L G, AI Y J, et al. Stretchable multiresponsive hydrogel with actuable, shape memory, and self-healing properties[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(8):1800450.
- [17] SÁNCHEZ-TÉLLEZ D A, TÉLLEZ-JURADO L, RODRÍGUEZ-LORENZO L M. Hydrogels for cartilage regeneration, from polysaccharides to hybrids[J]. *Polymers*, 2017, 9(12):671.
- [18] CHEN Q, ZHU L, CHEN H, et al. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(10):1598-1607.
- [19] LI X Y, LI Q T, LEI N N, et al. Luminescent sodium deoxycholate ionogel induced by Eu^{3+} in ethylammonium nitrate[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1):2437-2444.
- [20] QIAO Y, LIN Y Y, WANG Y J, et al. Metal-driven hierarchical self-assembled one-dimensional nanohelices[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12):4500-4504.
- [21] WANG Y T, XIN X, LI W Z, et al. Studies on the gel behavior and luminescence properties of biological surfactant sodium deoxycholate/rare-earth salts mixed systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 431:82-89.

(编辑:胡春燕)