

http://pmse.scu.edu.cn

HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 导电水凝胶的制备与性能

张甲槌, 杜文浩, 陈彦霏, 张熙

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要:为制备具有良好力学性能和导电性能的水凝胶,在羟丙基甲基纤维素(HPMC)存在的条件下,以丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)为共聚单体、Zr⁴⁺为交联剂,通过原位自由基聚合制备了HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl双网络水凝胶,并对其力学性能、导电性能及相关传感性能进行了研究。结果表明,所制备的HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl水凝胶断裂应变达1820%、断裂强度为0.77 MPa、断裂能为4210 kJ/m³,电导率为8.44 S/m,可实现力学性能与导电性能的平衡。该水凝胶具有良好的回复能力和较高应变灵敏度,表现出宽的应变窗口(0%~800%),可望用于应变传感器。

关键词:羟丙基甲基纤维素;丙烯酰胺-丙烯酸共聚物;导电水凝胶;力学性能;导电性能;应变传感器

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)08-000

柔性传感器因在人体运动检测、药物控释器件和软机器人等方面拥有良好的应用前景而备受关注^[1]。兼有导电性和柔性的水凝胶材料可望成为柔性传感器的理想材料。传统水凝胶材料往往由于网络结构不均匀、缺少能量耗散机制等原因,力学性能较差、易碎、断裂强度较低,这极大地影响了其作为柔性传感器材料的实际应用^[2]。因此,提高导电水凝胶材料的力学性能,构建具有良好力学性能的导电水凝胶具有重要意义。

近年来,人们在改善水凝胶力学性能方面做了大量工作,制备出了如超分子单网络水凝胶^[3]、双网络水凝胶^[4]、纳米复合水凝胶^[5]、滑环水凝胶^[6]等多种增韧水凝胶。作为传感器材料的水凝胶既要求有高强度高韧性,同时还必须具有较好的电导率。水凝胶材料往往通过外加导电组分来增加电导率,但导电组分的加入会导致水凝胶内部网络结构的改变,从而影响力学性能。例如,龚剑萍等^[7]制备的聚磷酸盐水凝胶的断裂强度和弹性模量可分别达到2.6 MPa和1.5 MPa,但在1 mol/L NaCl溶液中浸泡后,断裂强度和弹性模量急剧下降到0.07 MPa和0.0037 MPa。Odent等^[8]报道了一种由改性二氧化硅纳米粒子制备的高导电性水凝胶,电导率较高,但

其断裂应变仅为425%,断裂强度和弹性模量分别仅为7 kPa和5 kPa。可见,制备兼顾力学强度和导电性能的韧性导电水凝胶仍是一大挑战。

为制备兼有良好力学性能和导电性能的导电水凝胶,本文设计并制备了HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl新型双网络水凝胶,研究了水凝胶的性能,并用该水凝胶材料组装了用于监测人手指、手腕、肘关节的弯曲和说话时喉结的蠕动的应变传感器,考察了应变传感器的应变窗口和灵敏度,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM, 99.0%)、丙烯酸(AA, 98.0%)、八水氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O, 98.0%)、过硫酸钾(KPS, 99.5%)、氯化钠(NaCl, 99.5%)、羟丙基甲基纤维素(HPMC, E60, 4000 mPS):上海泰坦科技有限公司。所有实验均使用去离子水。

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,巩义市予华仪器有限公司;万能材料试验机:5967型,美国INSTRON公司;CHI650E电化学工作站:上海辰华仪器有限公司;数字温度表:TP-K01型,桂林市华

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0176

收稿日期:2022-04-01

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05021-004-007)

通讯联系人:张熙,主要从事水溶性及功能高分子材料研究, E-mail: zhangxi6352@163.com

谊智测科技有限责任公司;数字源表:2601B型,泰克科技(中国)有限公司。

1.2 水凝胶的制备

1.2.1 单网络 P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶制备:将 AM(10.9 g), AA(1.1 g), KPS (0.12 g), NaCl (5.568 g) 和 ZrOCl₂·8H₂O (0.2 g) 依次溶于 48 g 去离子水中,将得到的混合溶液超声脱气后,注入自制模具(长 150 mm×宽 150 mm×高 12 mm,模具底部为有机玻璃,四周为硅胶)中。将模具密封后置于 50 °C 烘箱中聚合 3 h,得到单网络 P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶。

1.2.2 双网络 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶制备:将 1 g HPMC 分散于 25 g 热水(70 °C)中,搅拌 10 min 后加入 25 g 室温水搅拌溶解,得到 HPMC 溶液。将 AM(10.9 g), AA(1.1 g), KPS (0.12 g), NaCl (5.568 g) 和 ZrOCl₂·8H₂O (0.2 g) 依次溶于 38 g 去离子水中,然后加入 10 g 上述 HPMC 溶液,搅拌 30 min。将得到的混合溶液超声脱气后,注入上述自制模具,密封后在 50 °C 烘箱中聚合 3 h,得到双网络 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 拉伸性能测试:将水凝胶样条(50 mm×4 mm×2 mm)置于万能材料试验机上,夹持距离设为 25 mm,按 50 mm/min 的拉伸速率进行拉伸至水凝胶断裂,记录断裂应变(ε_b , 单位%)、断裂应力(σ_b , 单位 MPa)、计算应力-应变曲线下的面积,以此表示断裂能(W_b , 单位 kJ/m³)大小。

1.3.2 回复性能测试:将水凝胶样条(50 mm×4 mm×2 mm)置于万能材料试验机上,在夹持距离为 25 mm、拉伸速率为 100 mm/min 的条件下分别进行固定应变 200% 和 500% 的循环拉伸实验,计算循环拉伸曲线中滞后环的积分面积, A 表示内耗能(E , 单位 kJ/m³)。然后将水凝胶在室温下放置不同时间,再次进行相同固定应变的循环拉伸实验。按式(1)计算水凝胶的回复率(β)

$$\beta = \frac{A_2}{A_1} \quad (1)$$

式中: A_1 ——第 1 次循环拉伸曲线中滞后环的积分面积; A_2 ——再次循环拉伸曲线中滞后环的积分面积。

1.3.3 保水能力测定:从水凝胶上切割原始质量为 m_0 的样品,置于室温下。隔一段时间后测定样品质量 m_s 。以水凝胶在此期间的失水率(W)表征水凝胶保水能力,失水率按式(2)计算

$$W = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \quad (2)$$

1.3.4 电导率测定:通过电化学工作站测量水凝胶的电导率。将尺寸为 20 mm×5 mm×2 mm 的水凝胶夹在 2 个铂片电极之间,测其电阻(R , 单位 Ω),按式(3)计算水凝胶的电导率(σ , 单位 S/m)

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (3)$$

式中: S ——水凝胶样条的横截面积, m²; L ——2 个铂片电极间距离, m。

1.3.5 应变敏感性能测试:将水凝胶样条(50 mm×5 mm×2 mm)置于万能材料试验机上,夹持距离设置为 30 mm、拉伸速率为 50 mm/min,再用铜导线将数字源表与水凝胶样条相连接,测定不同拉伸应变时水凝胶的电阻值,并绘制 R_i/R_0-t 曲线。以应变灵敏度因子(GF)来表征水凝胶的应变敏感度, GF 按式(4)计算

$$GF = \frac{R_i - R_0}{R_0 \varepsilon} \quad (4)$$

式中: R_0 ——应变为 0 时的电阻值; R_i ——应变为 t 时的电阻值; ε ——拉伸应变。

1.3.6 温度敏感性能测试:将水凝胶样条放入置于不同水浴温度的玻璃容器中,用 K 型数字温度表标定样品温度,测定不同温度时的电阻值,并绘制 R_i/R_0-t 曲线。用每摄氏度的相对电阻变化(S_i)来表征温度灵敏度, S_i 按式(5)计算

$$S_i = \frac{R_0 - R_c}{R_0 \Delta T} \quad (5)$$

式中: R_0 ——25 °C 时的电阻值; R_c ——温度为 c 时的电阻值。

1.3.7 人体运动传感测试:将水凝胶切割成条状,用胶带将水凝胶样条分别固定在手指、手腕、手肘和喉咙处,用铜导线将数字源表与水凝胶相连接,在手指、手腕和手肘反复弯曲时,分别记录下对应水凝胶样条的电阻值(R_i),并绘制 R_i/R_0-t 曲线。在说话时,记录下实时电流的变化并绘制电流 $I-t$ 曲线。以人体运动时电流、电阻的变化来表征传感性能。

2 结果与讨论

2.1 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶的力学性能与电导率

单网络 P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶与双网络 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶的力学性能如图 1 所示。P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶的 ε_b 为

1060%、 σ_b 为 0.22 MPa、 W_b 为 1087 kJ/m³。而加入 HPMC 后, HPMC/P (AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 双网络水凝胶的 ε_b , σ_b 和 W_b 分别为 1820 %, 0.77 MPa 和 4210 kJ/m³, 均比 P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 单网络水凝胶得到较大提升, 表现出比 P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 单网络水凝胶更好的力学性能。这可能是因为加入 HPMC 后, HPMC 网络上的基团(—OH, —CH₂OH) 与 P(AM-co-AA) 分子链上的基团(—COOH, —CONH₂ 等)会发生氢键相互作用, 从而使水凝胶的力学性能得到提升。氯化钠作为一种强电解质, 溶于水形成大量阴离子和阳离子。水凝胶内部的孔隙和水环境有利于离子的快速传输, 因此 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶具有较高的电导率, 电导率可达到 8.44 S/m。

Tab. 1 给出了制备的 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/

NaCl 水凝胶与最近报道的可用作柔性传感器的导电水凝胶的力学性能和电导率。从 Tab.1 数据可见, HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶兼有良好的力学性能与导电性能, 实现了水凝胶材料力学性能与导电性能的平衡, 具有应用于柔性传感器的潜力。

2.2 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶的回复能力

将 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶分别在低拉伸应变(20%~100%)和高拉伸应变(100%~800%)下进行循环拉伸, 所得应力-应变曲线如 Fig.2 (a) 和 Fig.2(b) 所示。在低拉伸应变(20%~100%)下, 水凝胶在循环拉伸过程中表现出约 0.29~5.887 kJ/m³ 的低内耗能(Fig.2(c)), 表现出水凝胶网络的弹性行为, 主要发生 P(AM-co-AA) 链内和链间部分氢键的

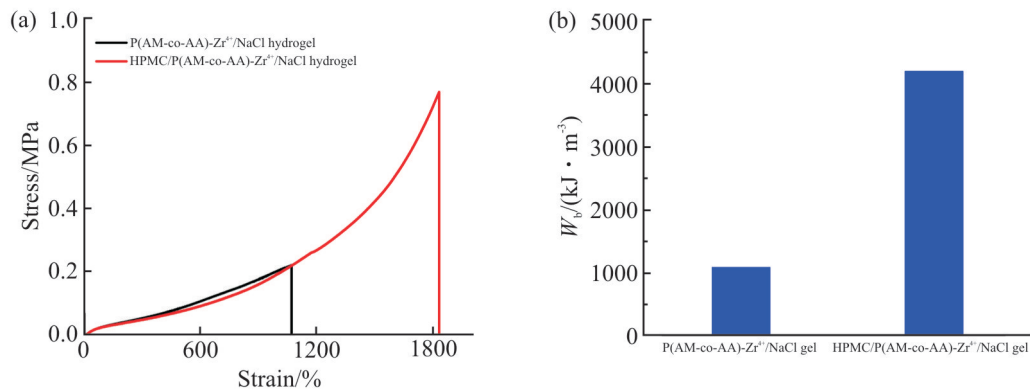


Fig. 1 Comparison of mechanical properties of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel and P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel (a): tensile stress-strain curves; (b): corresponding W_b

Tab. 1 Comparison of the properties of our hydrogels with those of conductive hydrogels reported recently as flexible sensors

Hydrogel network	Fracture strain /%	Fracture stress /MPa	Conductivity /(S·m ⁻¹)	Ref.
HPMC/P(AM-co-AA)- Zr ⁴⁺ / NaCl	1820	0.77	8.44	This work
P(AM-co-AA)-Fe ³⁺ / CS-SO ₄ ²⁻	1225	5.1	3.7	[9]
PHA/Gela/Gly	4202	1.97	2.23	[10]
GO@DA/Alginate/P(AAc-co-AAm)	1198	0.32	3.24	[11]
PVA/PAA/Fe ³⁺ hydrogel	1370	1.03	2.67	[12]
PAMAA/Fe/CS/Sul	1225	5.1	3.2	[13]
PAM/CMC/NaCl	800	0.56	6.44	[14]
PVA/SS/Na,Cit	600	4.42	0.83	[15]

破坏,导致能量耗散。在高拉伸应变(100%~800%)下,内耗能从 5.887 kJ/m³ 增加到 244 kJ/m³ (Fig.2 (d)),表现出水凝胶的黏弹性行为。此时水凝胶的能量耗散主要来源于P(AM-co-AA)链与HPMC网络之间氢键的破坏和分子链之间的摩擦。

为了评价回复性能,在水凝胶样条完成首次循环拉伸后,等待不同时间进行再次循环拉伸。在200%应变条件下,不同等待时间的循环拉伸曲线如Fig.3(a)所示,相应的回复率见Fig.3(b)。当立即施加第2次拉伸时,滞后环的面积比原始样条的滞后环面积要小得多,回复率仅为65%,这说明当立即施加第2次拉伸时,大部分被破坏的离子键与氢键来不及恢复,回复率较低。等待3 min后,回复率提高到78%。随着等待时间的延长,回复率逐渐增加。等待5 min后,循环曲线与原始样条的循环曲线大致吻合,回复率达到87%,这说明随着等待时间的延长,被破坏的离子交联键和氢键逐渐恢复,因此回复率逐步增加,在等待5 min后,大部分被破坏的离子键与氢键都已恢复。在500%应变条件下,不同等待时间的循环拉伸曲线如Fig.3(c)所示,相应

的回复率见Fig.3(d)。当立即施加第2次拉伸时,滞后环的面积比原始样条的滞后环面积要小得多,回复率只有35%。与200%的形变相比,在发生500%大形变时,分子中被破坏的离子交联键和氢键更多,短时间内难以恢复,因此回复率较低。等待1 min后,回复率提高到50%。随着等待时间的延长,回复率逐渐增加。等待15 min时,回复率达到70%。等待30 min时,循环曲线与原始样条的循环曲线大致吻合,回复率达到80%。这表明即使是500%的大形变,随着等待时间的延长,被破坏的离子交联键和氢键也可以逐渐恢复,在等待30 min后,大部分被破坏的离子键与氢键都可恢复,回复率可达到80%。以上结果表明,该复合水凝胶具有良好的回复能力。

可逆的离子交联键和氢键也赋予了复合水凝胶一定的自愈能力。将水凝胶样条截断后再让断面接触作用1 h,测定愈合后试样的应力-应变曲线,结果见Fig.4。愈合后试样的断裂应变为121%、断裂强度为0.028 MPa,表现出一定的自愈能力,这有利于水凝胶材料的长期使用。

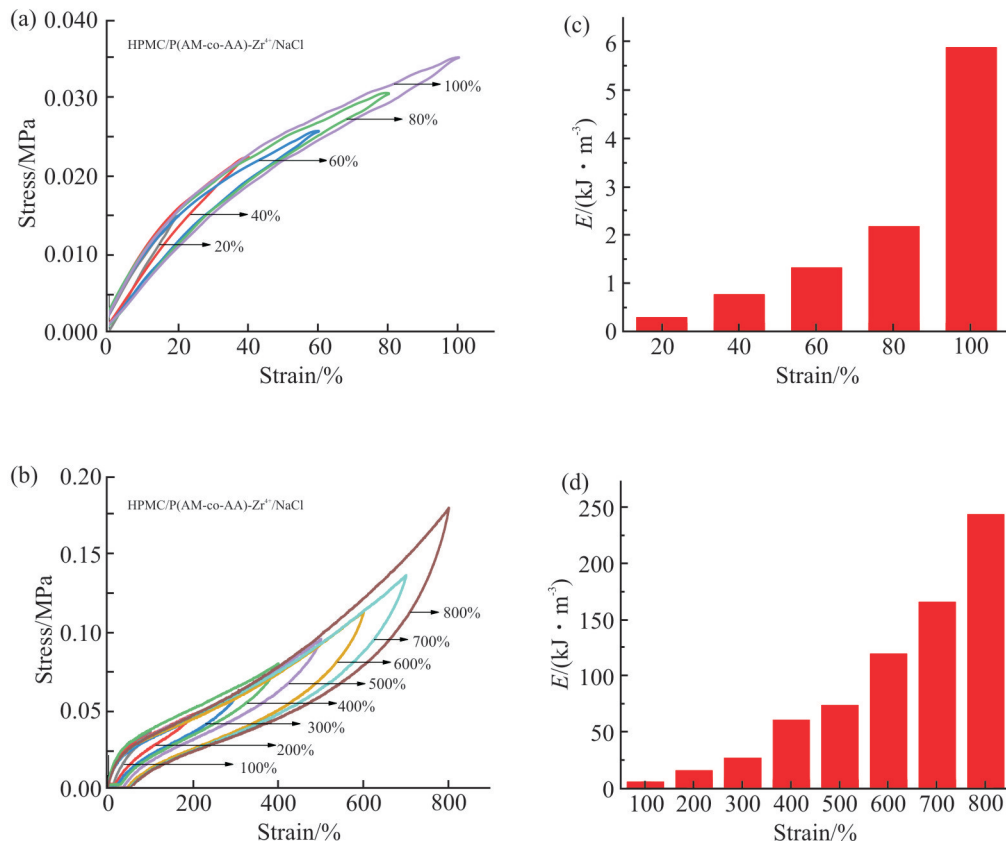


Fig. 2 Cyclic tensile curves and corresponding dissipated energy of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl composite hydrogel
(a)cyclic tensile loading-unloading curves and (c)corresponding dissipated energy at small deformation strains;
(b)cyclic tensile loading-unloading curves and (d)corresponding dissipated energy at large deformation strains

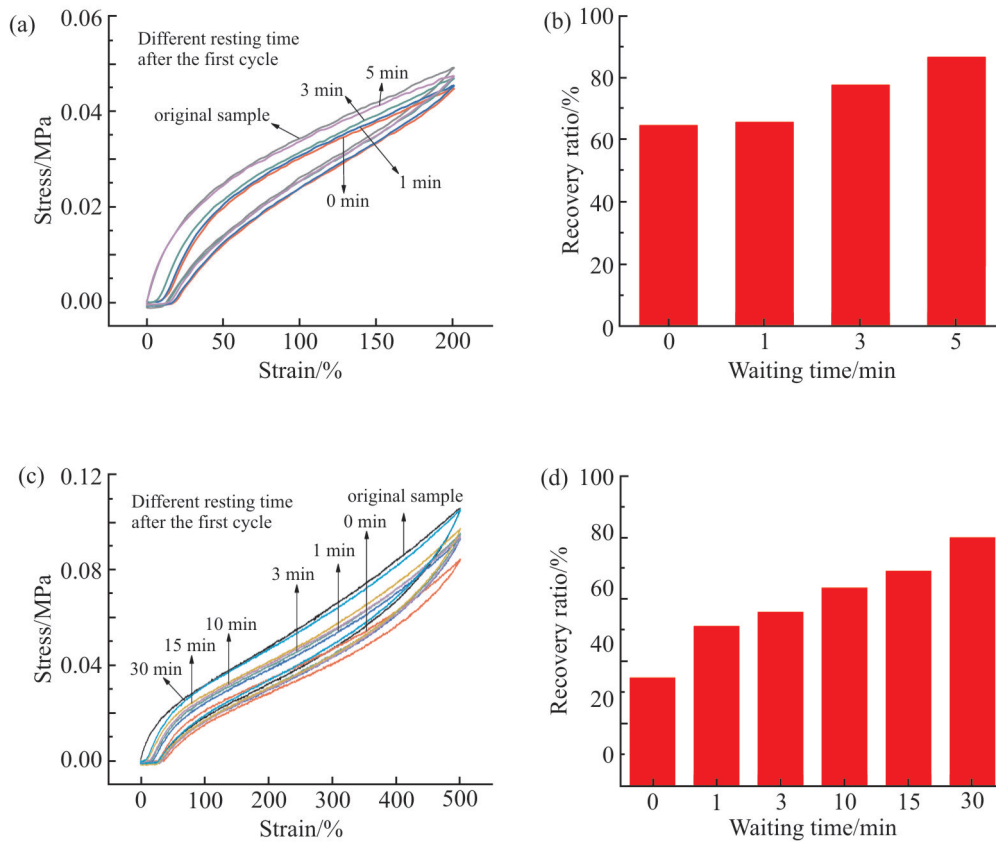


Fig. 3 Recovery performance of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl composite hydrogel

(a)Cyclic tensile loading-unloading curves at 200% strain with different resting time and (b) corresponding recovery ratio;
(c)cyclic tensile loading-unloading curves at 500% strain with different resting time and (d) corresponding recovery ratio

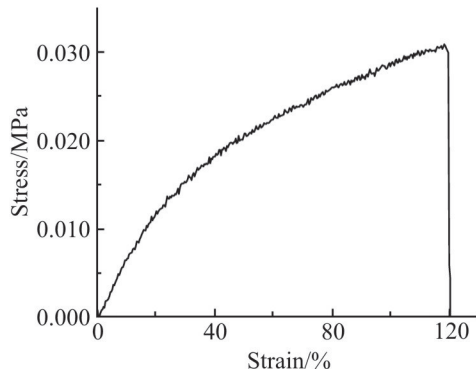


Fig. 4 Tensile stress-strain curves of the healed hydrogel

2.3 保水能力

HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺ 和 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 水凝胶的失水率与时间的变化关系见 Fig. 5。HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺ 水凝胶 72 h 失水率为 6.4%，HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶 72 h 失水率仅为 3%，比 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺ 水凝胶的失水率低，显示出良好的保水能力。这是由于 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶中 Na⁺ 和 Cl⁻ 可以与水分子结合形成水合离子，抑制了水的蒸发，提高了保水能力。

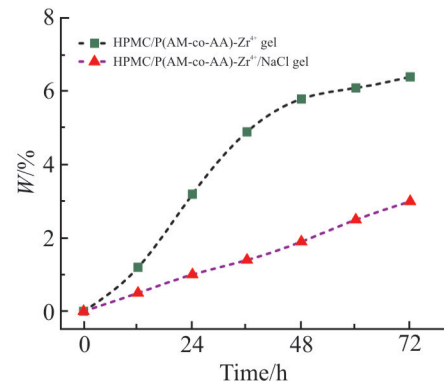


Fig. 5 Water loss of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel and HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺ hydrogel under the same condition

2.4 应变传感性能

Fig. 6 给出了 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶材料的应变传感性能测定结果。在较低应变(0%~100%)和较高应变(100%~800%)下都可以检测到水凝胶材料电阻信号的变化(Fig.6(a)和 Fig.6(b))，且电阻信号经重复拉伸多次依然稳定变化(Fig.6(c)和 Fig.6(d))，说明该水凝胶材料有较宽的应变窗口。此外还发现，对不同的应变有 3 个不同的

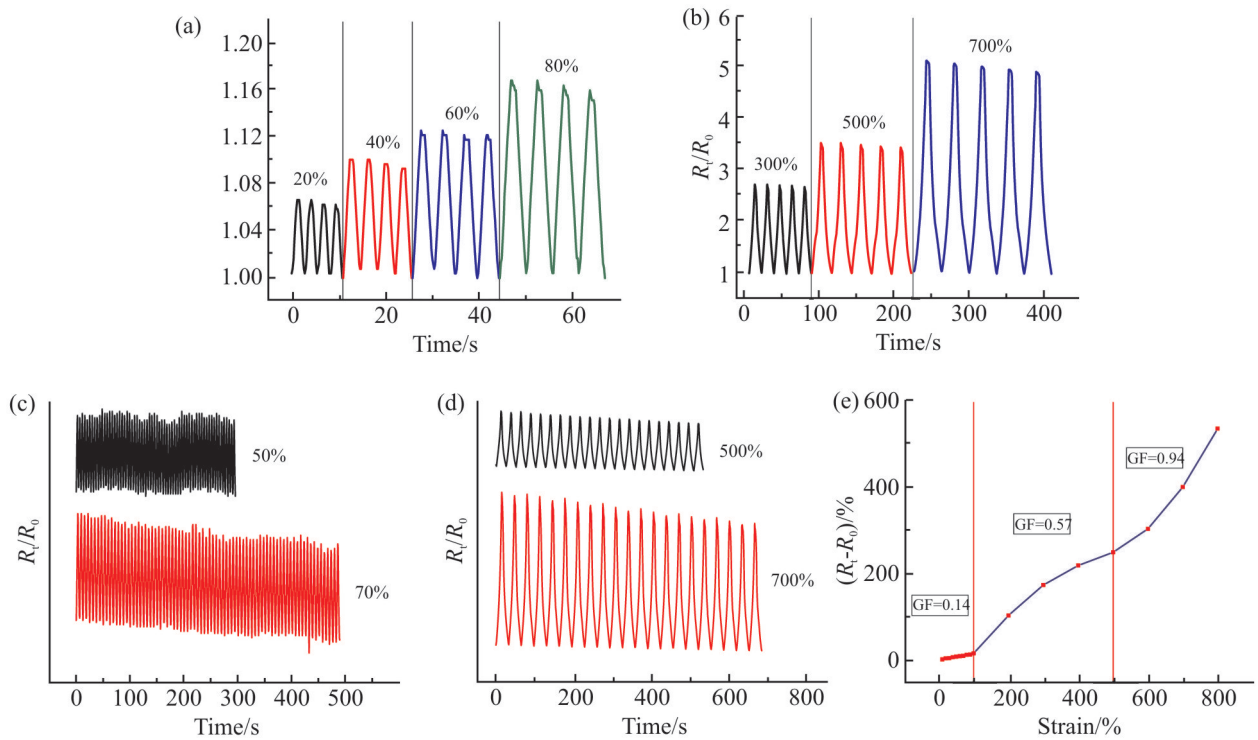


Fig. 6 Strain sensing properties of the composite hydrogel

(a): relative resistance change in response to strain of 20%, 40%, 60%, and 80% for cyclic loading-unloading tests; (b): relative resistance change in response to strain of 300%, 500%, and 700% for cyclic loading-unloading tests; (c): relative resistance change under cyclic loading of 50% and 70% strain for 50 cycles; (d): relative resistance change under cyclic loading of 500% and 700% strain for 30 cycles; (e): relative resistance change of the composite hydrogels at a strain of 0%~100%, 100%~500% and 500%~800%

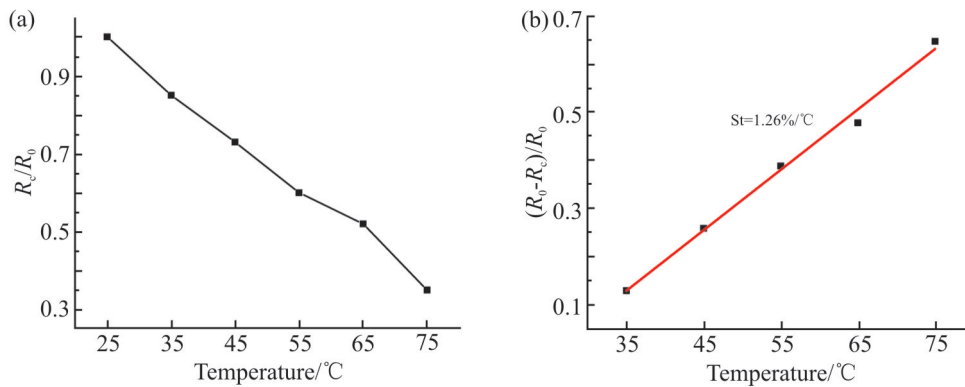


Fig. 7 Temperature sensing properties of the composite hydrogel

(a): relative resistance at 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C and 75 °C ; (b) : temperature sensitivity

GF (Fig.6(e)) : 拉伸应变 0%~100%时的对应值为 0.14, 拉伸应变为 100%~500%时的对应值为 0.57, 拉伸应变为 500%~800%时的对应值为 0.94, 这表明在 0%~800%范围内, 复合水凝胶具有较高的应变灵敏度, 提高应变会使应变敏感性增强。

2.5 温度传感性能

HPMC 是一类重要的纤维素衍生物。由于在分子中引入了甲氧基、羟丙基等基团, HPMC 具有独特的溶液凝胶特性: 低温时呈溶液状态, 加热时发

生凝胶化形成凝胶。HPMC 的加入使 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶具有温度敏感性。如图 7(a) 所示, 随着温度的升高, 复合水凝胶电阻减小。这种温度敏感性可能是因为随着温度升高, HPMC 分子链形成三维网状结构, 为离子传输提供了快速通道, 从而使电阻降低, 电流增大。进一步计算发现, HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶在 35~75 °C 的温度范围内, S_t 值为 1.26% °C⁻¹(Fig.7 (b)), 具有较高的温度灵敏度。

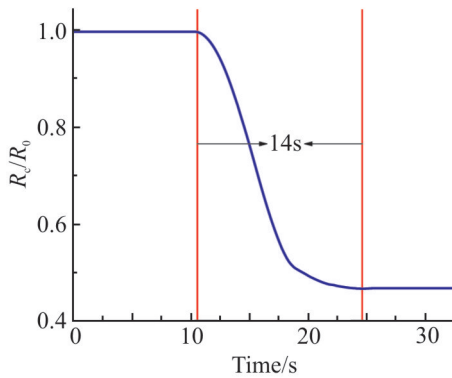


Fig. 8 Temperature response time of the composite hydrogel

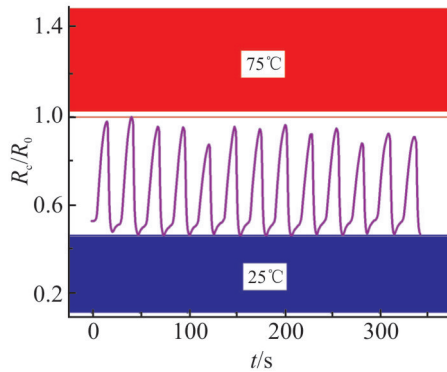


Fig. 9 Conductive stability of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel after 10 cycles from 25 °C to 75 °C

温度响应时间也是作为温度传感器的关键指

标,对 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶的温度响应时间进行了测量。将水凝胶样条从 25 °C 的水浴中迅速放到 75 °C 的水浴中,记录相对电阻随时间的变化曲线,结果如 Fig.8 所示。复合水凝胶的温度响应时间约为 14 s,显示出较快的温度响应时间。

为了表征水凝胶温度传感器的循环使用性能,测试了水凝胶温度传感器的导电重复稳定性:将水凝胶样条在 25 °C 的水浴中放置 5 s,再迅速放入 75 °C 的水浴中 5 s,如此循环往复 10 次,记录相对电阻随时间的变化曲线,结果见 Fig. 9。该复合水凝胶在 25 °C 到 75 °C 之间连续进行 10 次的加热-冷却循环,电阻信号仍稳定变化,显示出良好的导电重复稳定性。

2.6 人体运动传感性能

将 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 复合水凝胶样条分别进行拉伸和弯曲,通过数字源表测试拉伸和弯曲时电流的变化,结果见 Fig.10(a)。与拉伸时电流变化相比,弯曲时电流变化很小,且恢复很快,表明该水凝胶适合检测使用过程中拉伸引起的电流变化。采用该水凝胶组装的传感器可以清晰地检测出人体运动,如手指弯曲(Fig.10(b))、手腕弯曲

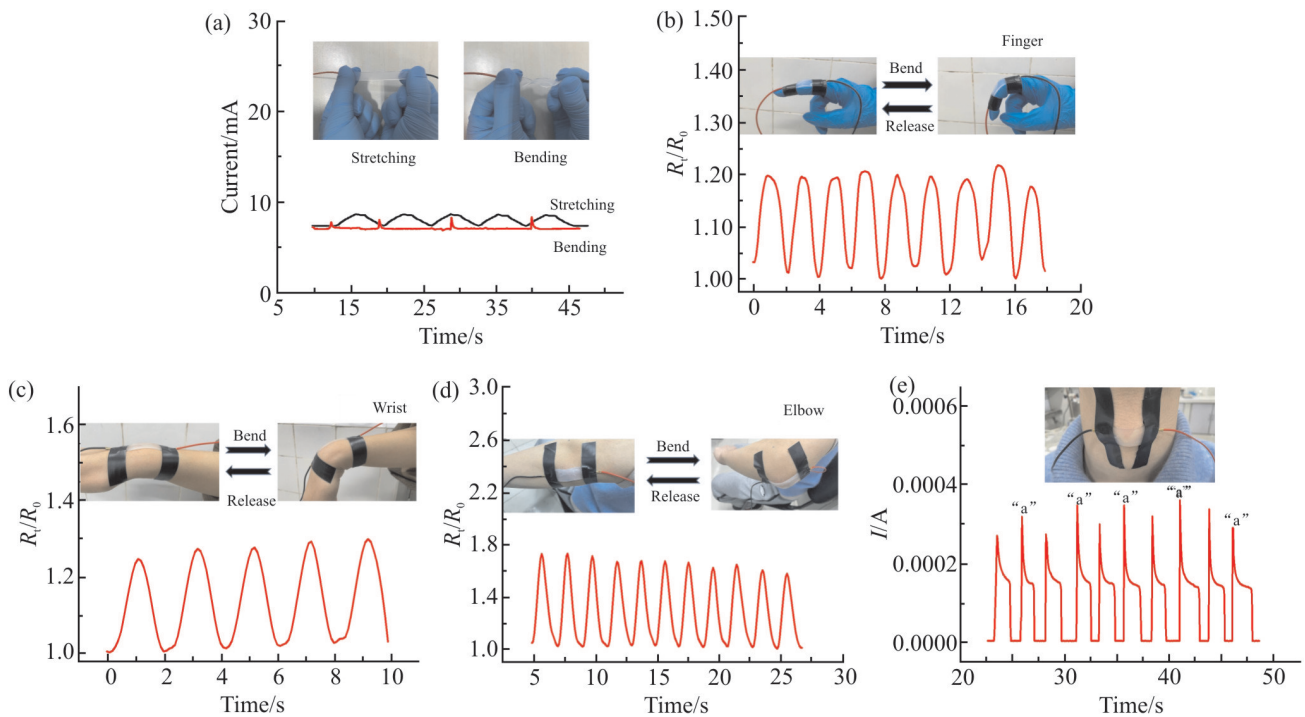


Fig. 10 Strain sensing application of the composite hydrogel

(a):change in current when bending and stretching. Application of the HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel for monitoring the movement of human motions: (b)finger bending; (c)wrist bending; (d)elbow bending; (e) speaking ‘a’

(Fig.10(c))和肘部弯曲(Fig.10(d)),甚至说话时喉结的轻微运动(Fig.10(e))也能被清楚检测出来。Fig.10(e)记录了说‘a’时电流信号的变化,可以看到喉结发声时电流曲线会发生明显的改变,且表现出较好的重复稳定性,手指、腕部和肘部弯曲时亦显示出较好的重复稳定性。此外,运动幅度的大小也可清楚地反映在相对电阻的变化幅度上。手指弯曲、手腕弯曲和肘部弯曲的运动幅度依次增大,相应的相对阻值变化幅度提高,说明水凝胶在检测人体不同部位的运动时,能将外界的特征应变信号转变为特征电信号变化曲线。HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl复合水凝胶材料的上述特性,显示出它在可穿戴应变传感领域具有很大应用潜力。

3 结论

(1)通过原位自由基聚合制备的 HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 双网络导电水凝胶兼有良好的力学性能和导电性能,其断裂应变达 1820%、断裂强度为 0.77 MPa、断裂能为 4210 kJ/m³,电导率为 8.44 S/m。

(2)HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl 双网络导电水凝胶具有良好的回复能力和较高应变灵敏度,表现出宽的应变窗口(0%~800%),在监测人体运动方面显示出良好的作用效果,在可穿戴应变传感器领域具有很大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 李仲豪,郑富中.柔性传感器研究现状与进展[J].传感器世界,2021,27(10): 3-25.
Li Z H, Zheng F Z. Research status and progress of flexible sensors [J].Sensor World, 2021, 27 (10): 23-25.
- [2] 王杰,李莹,邵亮,等.聚乙烯醇/聚吡咯复合导电水凝胶应变传感器的制备及性能[J].高等学校化学学报,2021,42(3): 929-936.
Wang J, Li Y, Shao L, *et al.* Preparation and performance of polyvinyl alcohol/polypyrrole composite conductive hydrogel strain sensor [J].Journal of Chemistry of Colleges and Universities, 2021, 42(3): 29-936.
- [3] Zeng L, Song M M, Gu J, *et al.* A Highly stretchable, tough, fast self-healing hydrogel based on peptide - metal ion coordination [J].Biomimetics, 2019, 4: 36.
- [4] Bai R, Yang Q, Tang J, *et al.* Fatigue fracture of tough hydrogels [J]. Extreme Mechanics Letters, 2017, 15: 91-96.
- [5] Gan D L, Xing W S, Jiang L L, *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry[J].Nature Communications, 2019, 10: 1487.
- [6] Peak C W, Wilker J J, Schmidt G, *et al.* A review on tough and sticky hydrogels [J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291: 2031-2047.
- [7] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, *et al.* Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity[J].Nature Materials, 2013, 12: 932-937.
- [8] Odent J, Wallin T J, Pan W, *et al.* Highly elastic, transparent, and conductive 3d- printed ionic composite hydrogels [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1701807.
- [9] Liang Y Z, Lina Y, Sun X Y, *et al.* Tough and stretchable dual ionically cross-linked hydrogel with high conductivity and fast recovery property for high performance flexible sensors [J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 1577-1587.
- [10] Yang J, Sun X B, Kang Q, *et al.* Freezing-tolerant and robust gelatin-based supramolecular conductive hydrogels with double-network structure for wearable sensors[J].Polymer Testing, 2021, 93: 106879.
- [11] Jin X Q, Jiang H H, Zhang Z, *et al.* Ulstretchable, self-adhesive, strain-sensitive and self-healing GO@DA/Alginate/P(AAc-co-AAm) multifunctional hydrogels via mussel-inspired chemistry [J].Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117316.
- [12] Liang Y Z, Sun X Y, Lv Q, *et al.* Fully physically cross-linked hydrogel as highly stretchable, tough, self-healing and sensitive strain sensors [J].Polymer, 2020, 210: 123039.
- [13] Liang Y Z, Ye L N, Sun X Y, *et al.* Tough and stretchable dual ionically cross-linked hydrogel with high conductivity and fast-recovery property for high-performance flexible sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 1577-1587.
- [14] Ding H Y, Liang X X, Wang Q, *et al.* A semi-interpenetrating network ionic composite hydrogel with low modulus, fast self-recoverability and high conductivity as flexible sensor [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 248: 116797.
- [15] Wang F F, Li Z, Guo J Q, *et al.* Highly strong, tough, and stretchable conductive hydrogels based on silk sericin-mediated multiple physical interactions for flexible sensors[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 618-626.

Preparation and Properties of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl Conductive Hydrogel

Jiatong Zhang, Wenhao Du, Yanfei Chen, Xi Zhang

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: In order to prepare hydrogels with good mechanical properties and electrical conductivity, HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl double network hydrogel was prepared by in situ radical polymerization with acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) as comonomers and Zr⁴⁺ as crosslinking agent in the presence of hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC). The mechanical properties, electrical conductivity and related sensing properties of the hydrogel were studied. The results show that the fracture strain of HPMC/P(AM-co-AA)-Zr⁴⁺/NaCl hydrogel is 1820%, the fracture strength is 0.77 MPa, the fracture energy is 4210 kJ/m³, and the conductivity is 8.44 S/m, which can realize the balance of mechanical properties and electrical conductivity. The hydrogel has good recovery ability and high strain sensitivity, showing a wide strain window (0%~800%), which is expected to be used for strain sensors.

Keywords: hydroxypropylmethyl cellulose; acrylamide-acrylic acid copolymer; conductive hydrogel; mechanical property; electrical conductivity; strain sensor