http://pmse.scu.edu.cn

一步法快速制备Mg^{2+}-壳聚糖/聚丙烯酰胺多功能复合水凝胶

周 瀚，吴小玲，游 峰，吴江渝，王大威，曾小平
（武汉工程大学 材料科学与工程学院，湖北 武汉 430205）

摘要：文中采用一步法制备了具有黏附性、导电性、应变传感性能和自愈性的Mg^{2+}-壳聚糖（CS）/聚丙烯酰胺（PAM）双网络复合水凝胶。将Mg^{2+}直接加入到水凝胶反应体系中，原位形成金属离子交联键，避免了复杂的浸泡过程；此外，采用紫外光引发比热引发聚合更方便快捷。Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶与多种材料具有较强的黏附能力，如橡胶、玻璃、塑料、金属、皮肤和石头等，其中与橡胶表面的黏附强度为32.09 kPa。由于其中丰富的自由离子，Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶表现出良好的导电性和应变敏感性，可用于监测人体的大运动和细微运动。而且切割后的水凝胶在室温4 h内可完全愈合，还能拉伸至原来长度的4倍。

关键词：一步法；黏附性；应变敏感；自愈合；复合水凝胶
中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0018-08

随着5G智能终端的普及和智能化医疗水平的提高，柔性传感器在智能医疗、运动监测中发挥着不可替代的作用[1]。对于生物应用，不仅要求柔性材料兼具高导电性和良好的力学性能，还要求材料具有较好的生物相容性[2]。另外，某些应用场合还要求柔性材料具有黏附性便于黏附在其他材料表面[3]，或者具有自愈合性[4]。虽然用于柔性传感器的材料的研究取得一定进展[5]，但制备具有多功能的柔性材料仍然是一项挑战。

水凝胶是一种具有三维网络结构的黏弹性高分子材料[6]，由于独特的结构及易于功能化的特点，被广泛应用于软机器人[7]、柔性电子设备[8]、生物医药[9]及组织工程[10]等多个领域。离子交联水凝胶不仅可增加凝胶强度，还具有较高的离子电导率，并且具有较好的生物相容性，是理性的柔性传感器材料。受贻贝黏附的启发，对具有黏附性和自愈合性的水凝胶的研究较多，引入儿茶酚基团和金属离子形成配位键制备黏附性水凝胶成为新的研究热点[11,12]。

壳聚糖（CS）是一种由甲壳素脱乙酰制备而成的碱性氨基多糖，其分子中含有大量氨基和羟基，易与其他物质生成共价键或形成氢键，也可与多种金属离子形成配位键，可用于制备黏附性水凝胶[13]。将壳聚糖作为骨架材料，通过酰胺化反应或者席夫碱反应引入仿贻贝蛋白结构的邻苯二酚基团，可制备含邻苯二酚基团的黏附性水凝胶[14]。也可采用金属离子直接物理交联壳聚糖，但得到的物理凝胶强度较小，一般需与其他材料复合来制备黏附性水凝胶[15]。然而，制备离子交联复合凝胶通常采用预合成凝胶，然后浸泡引入金属离子，制备步骤较多、耗时长，而如何快速而又简单制备具有黏附性的多功能水凝胶正逐步成为新的研究方向。

本文采用一步法制备了具有互穿网络结构的Mg^{2+}-CS/PAM复合水凝胶，化学交联的聚丙烯酰胺（PAM）为第一网络，穿插其中的壳聚糖与镁离子产生配位作用，形成物理交联网络作为第二网络。Mg^{2+}-CS/PAM复合水凝胶制备方法简单、综合性能优异，具有透明性、黏附性、导电性及自愈合性，有望应用于柔性传感器和软性机器人等领域。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0261
收稿日期：2023-02-10
基金项目：生物无机化学与药物湖北省重点实验室开放基金（BCMM2020003）；武汉工程大学校长基金（XZJJ2021018）
通讯联系人：曾小平，主要从事智能响应水凝胶研究，E-mail: xpzeng@wit.edu.cn

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

CS：麦克林试剂有限公司；醋酸（CH_3COOH）、丙烯酰胺（AM）、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮（Irgacure 2959，≥98.0%）、N，N-亚甲基双丙烯酰胺（MBA）：均购自阿拉丁试剂有限公司；无水氯化镁（$MgCl_2$）：天津市光复精细化工研究。所用试剂均为分析纯。

万能试验机：Instron5567，美国英斯特朗公司；四探针测试仪：RTS-8，广州探针科技有限公司；台式万用表：DMM6500，泰克科技（中国）有限公司。

1.2　Mg^{2+}-CS/PAM 复合水凝胶的制备

采用一步法制备Mg^{2+}-CS/PAM复合水凝胶，其制备过程如下。在试管中加入5.0 g壳聚糖醋酸溶液（质量分数3%）、1.0 g的$MgCl_2$水溶液（质量分数10%）、1.0 g的AM、0.2 g的MBA水溶液（质量分数0.5%）、0.15 g Irgacure 2959，加入去离子水使混合物总体积保持为10 mL。在冰水浴中搅拌，超声脱泡后注入透明模具，紫外光照射10 min，即得到Mg^{2+}-CS/PAM复合水凝胶，制备过程示意图如Fig.1所示。该水凝胶样品中含有1.0% g/mL $MgCl_2$，将该水凝胶命名为Mg-1.0。改变氯化镁水溶液质量，制备了不同镁离子含量的水凝胶Mg-0.0，Mg-0.5，Mg-1.5和Mg-2.0。保持氯化镁浓度为1.0% g/mL和其他试剂含量不变，改变MBA的用量分别为AM质量的0.00%，0.02%，0.04%和0.50%，制备的水凝胶分别命名为MBA-0.00，MBA-0.02，MBA-0.04和MBA-0.50。

1.3　Mg^{2+}-CS/PAM 水凝胶的测试与表征

1.3.1　黏附性能测定：将水凝胶黏附在玻璃、橡胶、铝片等不同基体材料表面进行剥离试验。将2片相同的基体材料通过15 mm×15 mm×2 mm片状水凝胶黏合在一起，室温放置60 min后，在万能试验机上以10 mm/min的速度进行180°剥离，直至水凝胶与基底材料完全分离。获得的最大剥离力除以黏合面积即为黏附强度。

1.3.2　导电性能测定：采用四探针测量仪对水凝胶的电导率进行测量。将Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶左右两端连接电压为9 V的闭合电路上，观察电路中小灯泡的亮度变化。

用泰克台式万用表测量水凝胶在不同拉伸应变下的电阻变化。使用0.3 V的恒定电压，当水凝胶样品处于不同的拉伸长度时，电流值发生变化，当水凝胶发生形变时，电阻的细微变化可通过式(1)计算

$$\frac{\Delta R}{R_0}=\frac{R-R_0}{R_0} \tag{1}$$

式中：R_0——初始电阻，Ω；R——施加应变时的电阻，Ω；ΔR——施加应变时产生的电阻变化，Ω。

1.3.3　溶胀性能测定：在室温通过称重法测定水凝胶在去离子水中的溶胀性能。将水凝胶浸入去离子水中，每隔一定时间取出样品，擦干表面水分，称量。溶胀率（Swelling ratio，SR）可由式(2)计算

$$SR=\frac{m_1-m_0}{m_0} \tag{2}$$

式中：m_0，m_1——分别为吸水前后水凝胶的质量，g。

1.3.4　自愈合性能测试：将直径为10 mm、长度约20 mm的水凝胶样品切成2段，一半用亚甲基蓝染色，另

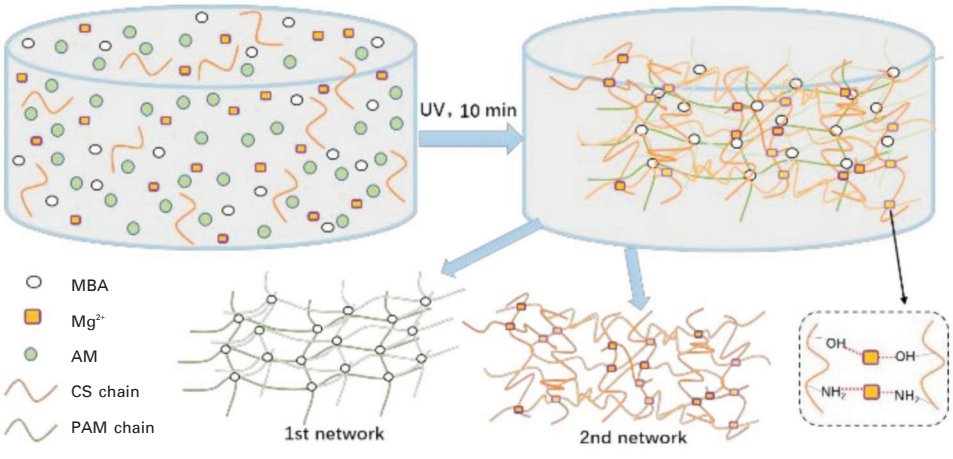


Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels

一半用罗丹明B染色，然后将两部分样品相互接触，用保鲜膜封住水凝胶以防失水。室温放置4 h后，观察切面愈合情况并做拉伸实验。

2 结果与讨论

2.1 Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的结构

Fig.1为Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶制备过程示意图。单体AM和交联剂MBA在紫外光作用下聚合，通过化学交联形成第一网络；CS分子链穿插在第一网络中，链上的氨基和羟基与Mg^{2+}产生配位相互作用，通过离子交联形成第二网络。两层网络相互穿插，彼此缠结，形成化学&物理交联双网络复合水凝胶。紫外光固化效率较高，该聚合过程仅需10 min即可完成，在生成化学交联第一网络的同时，物理交联第二网络同步形成。

为了研究Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的网络结构，用称重法探究了凝胶组成对溶胀性能的影响。固定MBA的用量为AM质量的0.02%，不同Mg^{2+}含量水凝胶的溶胀率随时间变化如Fig.2(a)所示。随着镁离子含量的增加，Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的溶胀率减小，溶胀率从365%下降到298%。随Mg^{2+}含量升高，水凝胶的溶胀率随之降低，表明所形成的网络致密程度越高，这证实了镁离子与水凝胶之间确实存在配位作用所形成的物理交联网络。

另外，固定Mg^{2+}用量为体系的1.0% g/mL，考察了MBA的用量对水凝胶溶胀性的影响。如Fig.2(b)所示，体系中不含化学交联剂的MBA-0.00水凝胶在水中浸泡时，在初始阶段发生溶胀，凝胶质量随之增加，3 h后凝胶质量逐渐下降，到最后凝胶完全溶解而消失。表明Mg^{2+}和高分子链的确形成了物理的交联结构，且该交联结构在水溶液中不稳定，不能长期维持网络结构。当MBA的用量从AM质量的0.02%增加到0.5%时，水凝胶的溶胀率由333%下降到139%。表明随着化学交联剂用量增加，网络中网链变短，有效地限制了聚合物链的运动。

溶胀实验表明Mg^{2+}-CS/PAM凝胶存在化学和物

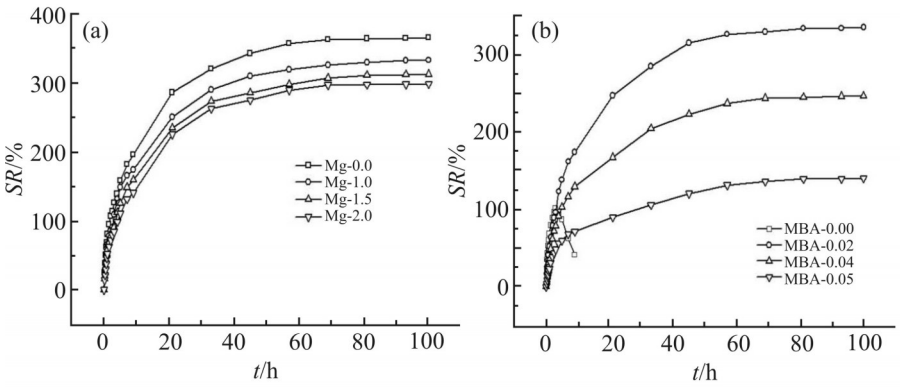


Fig. 2 Swelling rate of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels with different contents of (a) Mg^{2+} and (b) MBA

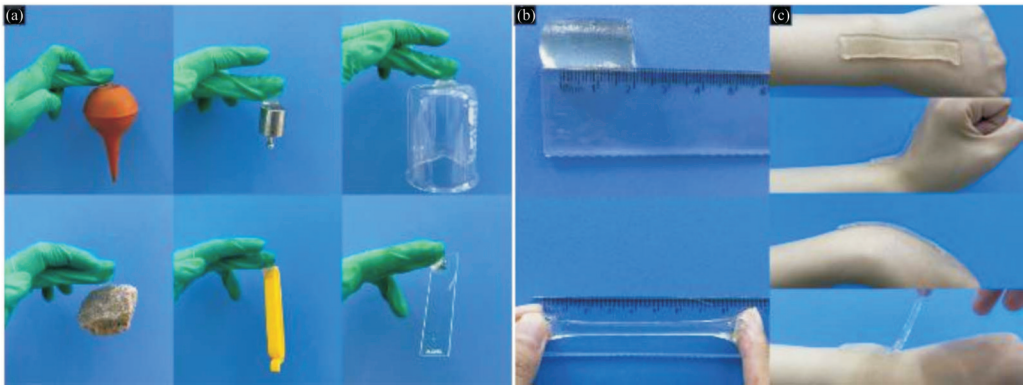


Fig. 3 (a) Adhesion of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels to various materials; (b) tensile properties of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels (the hydrogels can stretch up to 400%); (c) Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels adhered to human skin and detached without residue

理双重交联网络,分别由MBA形成化学交联网络和Mg^{2+}与凝胶产生物理交联网络,调节MBA和Mg^{2+}含量即可调控网络致密程度。

2.2　Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的黏附性能

将Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶黏附在一系列材料表面,包括橡胶、载玻片、玻璃瓶、塑料、砝码、石头等。如Fig.3(a)所示,Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶在不同材料的表面均有良好的黏附性能。把水凝胶的一端粘在指尖上,拉伸另一端,当拉伸至原长度的4倍时,水凝胶仍然能保持黏附状态不脱落(Fig.3(b))。如Fig.3(c)所示,Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶可以顺着手臂皮肤弯曲,具有良好的组织黏附性和机械顺应性,对皮肤无刺激,并且从皮肤上剥离后无残留。

Mg^{2+}-CS/PAM复合水凝胶的黏附性主要归因于水凝胶与基体材料界面间的非共价相互作用,比如氢键、疏水相互作用、静电相互作用及金属配位作用等,并且这些多重相互间存在协同效应。首先,CS中的—NH_2,—OH以及PAM中的—$CONH_2$—可与基体材料中的电负性强的N,O,F等原子间形成氢键,PAM中的—$CONH_2$—也可与基体材料中含有活泼氢的官能团,如—OH,—COOH和—NH_2形成氢键,以提供界面间的黏附力;其次,CS中的—NH_2可与基体材料中金属离子形成配位相互作用促进黏附;另外,Mg^{2+}-CS/PAM凝胶中的—NH_2等可离子化基团可与基体材料形成静电相互作用。总之,Mg^{2+}-CS/PAM复合凝胶和基体材料间的多重非共价相互作用赋予其优异的黏附性。

理想黏附性水凝胶除了与基体材料之间形成强的界面黏附外,还需具有合适的内聚强度或力学强度[16]。在受到外力时,除了发生界面破坏,还可能水凝胶本身发生破坏。提高体系中化学交联剂和物理交联剂的用量,可形成更加致密的高分子网络,材料内聚力增加,使水凝胶自身强度提高。然而,水凝胶的黏附力和内聚力有时是互相冲突的,尤其是离子交联水凝胶,增加黏附力的措施会使内聚力下降,合适的界面黏附力和内聚力的比例至关重要。为此,研究了Mg^{2+}含量及化学交联剂MBA用量对Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的黏附性能的影响,制备了不同组分的水凝胶,用180°剥离实验来测试水凝胶对不同基体材料的黏附强度。如Fig.4(a)所示,将水凝胶黏附在2块基体材料间,沿样品长度方向拉伸基体,直至将基体材料完全从水凝胶上剥离下来。Fig.4(b)为Mg-1.5水凝胶在玻璃上的剥离力曲线,随着形变增加,剥离力迅速增加,曲线前段几乎呈直线;当形变继续增加而剥离力

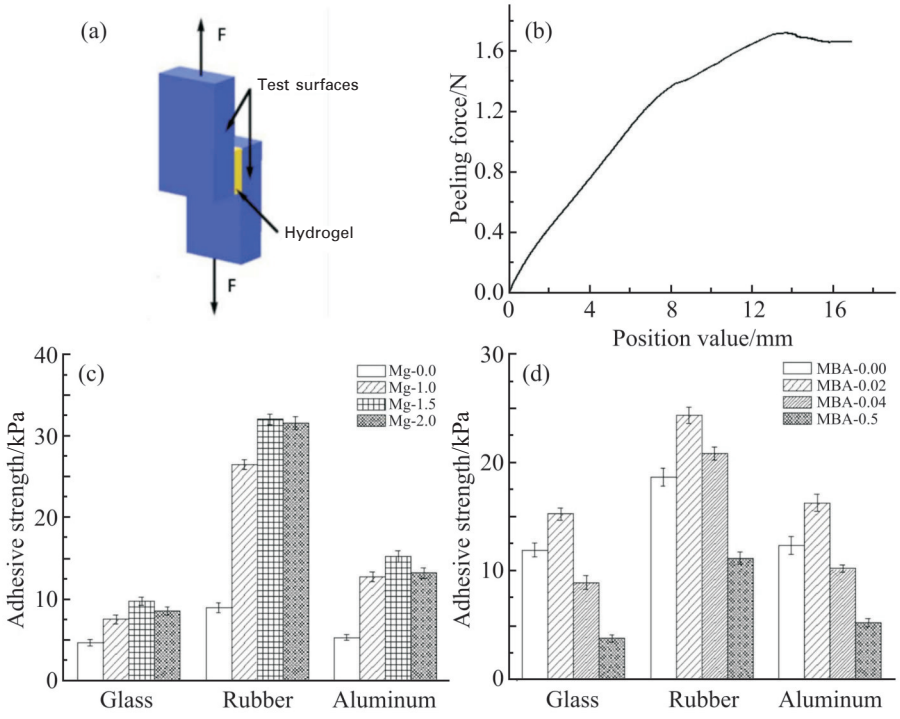
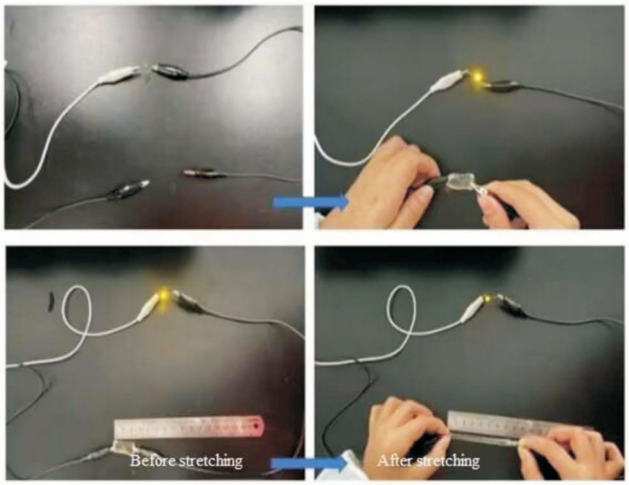


Fig. 4　(a) Adhesion test model; (b) stripping force curve of the Mg-1.5 hydrogel on glass; (c) adhesion strength of Mg^{2+} content to material substrates; (d) adhesion strength of MBA content to material substrates



(a) (b)

Fig. 5 Hydrogels conductivity test

(a): when the circuit was connected, the small bulb glowed; (b): when the hydrogels were stretched, the small bulb became dark

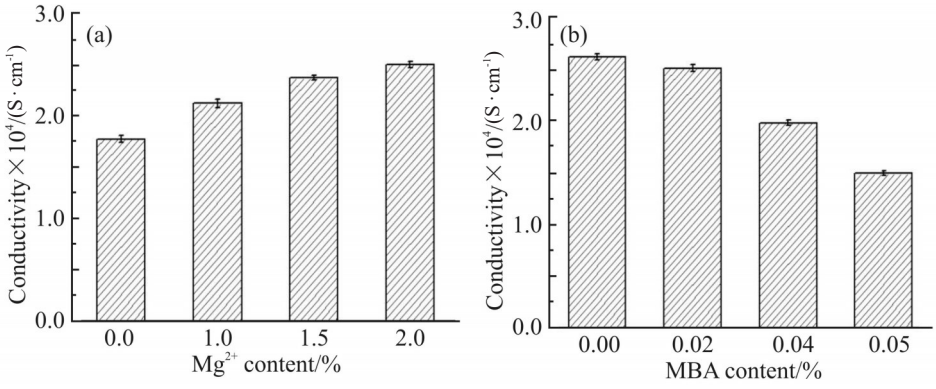


Fig. 6 Conductivity test of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels

(a): influence of Mg^{2+} content on the conductivity of hydrogels; (b): influence of MBA content on the conductivity of hydrogels

不再增加后，基体材料很快被剥离，取最大剥离力与水凝胶的黏附面积之比得到黏附强度。Mg^{2+}含量对Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶在不同基体材料上的黏附强度的影响如Fig.4(c)所示，不含Mg^{2+}的Mg-0.0水凝胶的黏附性能最差，在玻璃、橡胶、铝片上的黏附强度分别为4.71 kPa，9.06 kPa和5.36 kPa，随Mg^{2+}含量增加，水凝胶对不同材料的黏附强度均呈现先增加后下降的趋势。当Mg^{2+}含量为1.5% g/mL时，水凝胶对玻璃、橡胶、铝片的黏附强度均为最大，分别为9.82 kPa，32.09 kPa和15.29 kPa，分别为Mg-0.0水凝胶黏附强度的2.06，3.53和2.85倍。化学交联剂MBA含量对水凝胶黏附强度的影响如Fig.4(d)所示，与Mg^{2+}含量的影响相似，水凝胶对不同材料的黏附强度均呈现先增加后下降的趋势。

对于不同的基体材料表面，引入少量的镁离子和MBA都能增加水凝胶与基体的黏附强度。镁离子在凝胶中作为物理交联剂，MBA作为化学交联剂，含量增加导致水凝胶内部交联密度增加，网络更加致密，增大凝胶自身的内聚力和力学强度。在受到外力作用时，破坏不会发生在凝胶内部，故黏附强度增加。当Mg^{2+}含量继续增加，会占用更多的—NH_2和—OH活性基团，与基体表面的黏附作用点减少，降低了凝胶和基体材料的结合力，黏附强度下降。更多的MBA使水凝胶网络变得不均匀，自身强度下降，水凝胶的黏附强度也会降低。在Mg^{2+}含量为1.5% g/mL时，MBA用量为AM质量的0.02%时，具有合适的黏附力与内聚力的比值，水凝胶具有最高黏附强度。

2.3 Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的导电性能

在水凝胶中引入金属离子，大量游离的金属离子可在凝胶的三维网络中自由移动，可赋予水凝胶一定

的导电能力[17,18]。如Fig.5所示,用Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶作为导体,连接电压为9 V的闭合电路,当电路闭合时,小灯泡可以发光,说明水凝胶具有导电性。当水凝胶被拉伸时,小灯泡亮度明显变暗,说明凝胶的电阻随拉伸变大,符合电阻公式

$$R = \rho \cdot L/S \quad (3)$$

式中:ρ——导体电阻率;L——导体长度;S——导体横截面积。当电阻率不变时,导体的长度增加,横截面积减小,导致电阻变大。

水凝胶三维网络中存在大量孔洞,具备良好的电子运输和离子运动能力,允许自由离子在网络结构中自由扩散。水凝胶引入金属离子Mg^{2+}后,金属离子便可在该水凝胶结构中自由移动,从而表现出良好的导电性能。Fig.5的电导率测试表明,Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的电导率在10^{-4} S/cm,这是由于体系中的Mg^{2+}含量较小。随着Mg^{2+}含量的增加,电导率随之略有增加。相反,随着MBA含量的增加,水凝胶的电导率逐渐下降,这可能是因为MBA作为化学交联剂,共价交联密度的增加增强了水凝胶的刚性,限制了聚合物链的运动,削弱了水凝胶的离子交换能力,从而降低了水凝胶的导电性。

2.4　Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的应变传感性能

应变传感器可通过检测应力引起的电信号变化来测量变形或压力刺激。Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶在受到外力发生变形时,凝胶内部的导电通道发生改变,从而引起电阻变化,故具有应变传感能力。以Mg-1.5为模型水凝胶,研究水凝胶在不同应变下的应变传感能力。如Fig.7(a)所示,当Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶应变在0%到80%范围内周期性变化时,其电阻可以周期性地作出响应。当应变增加时,电阻增加,且当水凝胶恢复到其原始长度,电阻回复到初始值。

可以用应变系数(*GF*)来反映应变传感器的灵敏度。通过测量水凝胶不同应变下的相对电阻,在相对电阻-应变坐标系中标出各点,拟合成直线,所得直线

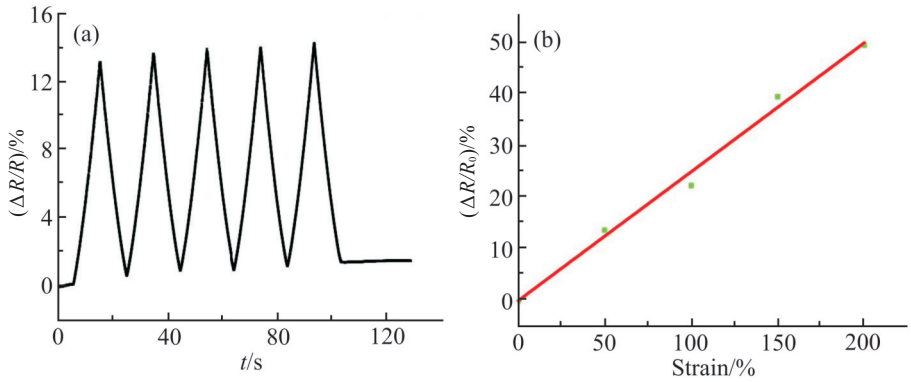


Fig. 7 Strain sensitivity test of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels

(a): relative resistance changes of the Mg-1.5 hydrogel at a strain from 0% to 80%; (b): strain coefficient of the Mg-1.5 hydrogel at a strain of 0%~200%

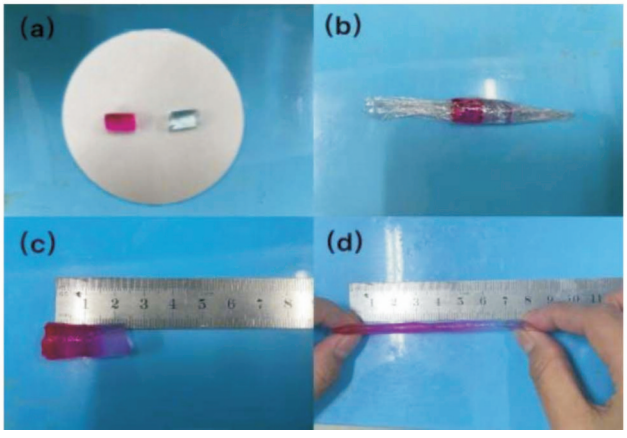


Fig. 8 Self-healing experiment of Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels

的斜率表示水凝胶相对电阻和应变的比值，即为*GF*。如Fig.7(b)所示，当应变介于0%和200%之间时，所得直线的线性较好，Mg-1.5水凝胶的*GF*为0.249±0.013，与文献中数据为同一数量级[19,20]。上述结果表明，该水凝胶能在较大的拉伸应变范围下实现应变传感，具有灵敏的应变传感特性，且具有优异的柔韧性，可以随意弯曲或折叠，并能较好地黏贴在不同材料表面，这表明该水凝胶可作为柔性电阻应变传感器的潜在材料。

2.5 Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶的自愈合性能

以Mg-1.5水凝胶为模型，将其切割后，分别用亚甲基蓝溶液和罗丹明B溶液对水凝胶进行染色，如Fig.8(a)所示。刚染色后的水凝胶边界清晰，将其用保鲜膜包裹住放入离心管，如Fig.8(b)所示。4 h后，切割的水凝胶边界愈合，如Fig.8(c)所示。对愈合后的Mg^{2+}-CS/PAM水凝胶进行拉伸测试，结果发现，愈合后的水凝胶可以拉伸到其原长度的4倍而不断裂，并且在愈合界面仍然平滑，没有出现裂纹，表现出良好的愈合效果。壳聚糖分子中的氨基、羟基与镁离子发生可逆配位作用，赋予水凝胶优良的自愈合性能。自愈水凝胶可通过水凝胶网络中的可逆动态交联的重建，修复受损部位的结构和力学佳能，因其具有与人类软组织相似的结构和性能有望应用于生物医学领域。

3 结论

采用一步法制备了综合性能优异的Mg^{2+}-CS/PAM双网络水凝胶。其具有良好的黏附性，可黏附在一系列不同材料的表面，与橡胶表面的黏附强度为32.09 kPa；游离的Mg^{2+}赋予水凝胶一定的导电性和应变响应性，循环拉伸应变敏感系数为0.249±0.013；Mg^{2+}-CS间的离子交联键具有可逆性，赋予水凝胶自愈合性，切割后的水凝胶在室温时4 h内可完全愈合，并能拉伸至原长度的4倍而不断裂。本文采用的一步法在保证凝胶综合性能的基础上，简化了常规离子浸泡法繁琐的操作步骤，并采用紫外光引发聚合，进一步缩短了制备时间，提高了合成效率，为快速制备双网络交联水凝胶提供了新思路。

参考文献：

[1] Deng J, Yuk H, Wu J J, *et al.* Electrical bioadhesive interface for bioelectronics[J]. Nature Materials, 2021, 20: 229-236.

[2] Bandodakr A J, Jeerapan I, You J M, *et al.* Highly stretchable fully-printed CNT- based electrochemical sensors and biofuel cells: combining intrinsic and design- induced stretchability[J]. Nano Letters, 2016, 16: 721-727.

[3] 李双利. 仿贻贝结构的粘附性水凝胶的构筑及其柔性传感器[D]. 西安: 西安工业大学,2021.
Li S L. Construction of mussel inspired adhesive hydrogels and flexible sensor[D]. Xi'an: Xi'an Technological University,2021.

[4] Ou Y, Tian M. Advances in multifunctional chitosan- based self-healing hydrogels for biomedical applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021,9: 7955-7971.

[5] Li Y Q, Zhu W B, Yu X G, *et al.* Multifunctional wearable device based on flexible and conductive carbon sponge/poly-dimethylsiloxane composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 33189-33196.

[6] Li J, Mooney D J. Designing hydrogels for controlled drug delivery[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 1-17.

[7] Keplinger C, Sun J Y, Foo C C, *et al.* Stretchable, transparent, ionic conductors[J]. Science, 2013, 341: 984-987.

[8] Larson C, Peele B, Li S, *et al.* Highly stretchable electroluminescent skin for optical signaling and tactile sensing [J]. Science, 2016, 351:1071-1074.

[9] Lu M, Liu Y, Huang Y C, *et al.* Fabrication of photo-crosslinkable glycol chitosan hydrogel as a tissue adhesive[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 668-674.

[10] Wang H, Heilshorn S C, Adaptable hydrogel networks with reversible linkages for tissue engineering[J]. Advanced Materials, 2015, 27:3717-3736.

[11] Liu R, Li Y, Chen J, *et al.* The preparation of multifunction chitosan adhesive hydrogel by "one- step" method[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2020, 31: 1925-1940.

[12] Guo Z, Ni K, Wei D, *et al*. Fe^{3+}- induced oxidation and coordination cross- linking in catechol – chitosan hydrogels under acidic pH conditions[J]. RSC Advances, 2015, 5:37377-37384.

[13] Lin Z, Ma Y, Pan X, *et al*. A composite hydrogel of chitosan/heparin/poly (γ-glutamic acid) loaded with superoxide dismutase for wound healing[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 168-174.

[14] 刘慧清,张鹏,陈河操,等. 壳聚糖仿生粘合剂的一步原位制备及

性能研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2022,48(3):324-331.

Liu H Q, Zhang P, Chen H C, *et al.* One-step in situ preparation and properties of chitosan-based bioadhesive[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2022,48(3):324-331.

[15] 徐加俊. 壳聚糖基粘韧水凝胶的制备及其应用研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.

Xu J J. Preparation and application of chitosan-based tough and adhesive hydrogel[D]. Changchun: Changchun University of Technology,2020.

[16] 孙文,闫秋艳,苏超,等. 高分子医用组织胶粘剂的应用与研究进展[J]. 材料导报,2022,36(3):7-23.

Sun W, Yan Q Y, Su C, *et al.* The application and research progress of polymeric medical tissue adhesives[J]. Materials Reports,2022,36(3):7-23.

[17] Li L, Lu F, Wang C, *et al.* Flexible double-cross-linked cellulose-based hydrogel and aerogel membrane for supercapacitor separator[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6:24468-24478.

[18] Golikand A N, Didehban K, Rahimi R. Investigation of the properties of conductive hydrogel composite containing Zn particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126:436-441.

[19] Zhang X, Sheng N, Wang L*, et al*. Supramolecular nanofibrillar hydrogels as highly stretchable, elastic and sensitive ionic sensors [J]. Materials Horizons, 2019, 6:326-333.

[20] Liu Y J, Cao W T, Ma M G, *et al.* Ultrasensitive wearable soft strain sensors of conductive, self-healing, and elastic hydrogels with synergistic "soft and hard" hybrid networks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9:25559-25570.

One-Step Rapid Preparation of Mg^{2+}-Chitosan/Polyacrylamide Multifunctional Composite Hydrogels

Han Zhou, Xiaoling Wu, Feng You, Jiangyu Wu, Dawei Wang, Xiaoping Zeng

(*School of Materials Science &Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China*)

ABSTRACT: A "one-step method" was used to prepare double network composite Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels with adhesion, self-healing, conductivity and strain sensing properties. Mg^{2+} was directly added to the reaction system to form metal ion cross-linking bonds in situ, which avoided the complex immersion process. In addition, it is also more convenient and faster to use ultraviolet light initiation than thermal initiation polymerization. Mg^{2+}-CS/PAM hydrogels have strong adhesion to various materials, including rubber, glass, plastics, metal, skin and stone, where the adhesion strength to the surface of rubber is 32.09 kPa. In addition, benefiting from abundant free ions, the flexible hydrogel sensors demonstrate a stable conductivity and strain sensitivity, which could monitor both large human motions and subtle motions. Moreover, the cut hydrogels are completely healed within 4 h at room temperature and can also be stretched to 4 times of its original length.

Keywords: one-step method; adhesion; strain sensitivity; self-healing; composite hydrogels