http://pmse.scu.edu.cn

高强韧聚乙烯醇/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备及在应变传感器中的应用

王锦全，张 蕾，何 立，江献财
（福州大学 石油化工学院，福建 福州 350108）

摘要：将自由基聚合后得到的凝胶浸泡于不同的无机盐溶液中(NaCl，Na_2SO_4和Na_3Cit)，制备出聚乙烯醇/聚丙烯酰胺(PVA/PAM)双网络导电水凝胶，研究了其力学性能的变化与不同盐之间的关系。这3种盐中，只有Na_3Cit能够显著提高PVA/PAM复合凝胶的力学性能，且所得凝胶能够在室温下保持稳定。其中Na_3Cit的盐析作用引起了复合凝胶中PVA物理交联网络的形成，从而得到了强韧的PVA/PAM-Cit双网络导电水凝胶。PVA/PAM-Cit双网络水凝胶具有较高的力学强度(1.57 MPa)和韧性(10.52 MJ/m^3)。此外PVA/PAM-Cit双网络水凝胶还表现出良好的传感性能。

关键词：水凝胶；导电性；盐析作用；柠檬酸钠；应变传感器
中图分类号：TQ427.2+6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555(2023)11-0129-08

由三维聚合物网络结构和大量水组成的水凝胶具有独特的物理化学性质[1]，因此，水凝胶在诸多领域都有着广泛的应用，包括伤口敷料[2]、生物医药中的药物递送[3]、传感器[4]及柔性储能器件中的全固态超级电容器[5]和水系锌离子电池[6]等。然而，其富水性和低交联性往往导致其力学性能偏弱，从而极大地限制了此类柔性材料的应用。到目前为止，通过将导电聚合物、碳材料、离子液体、无机盐等引入水凝胶中作为导电介质已经获得了多种离子/电子导电水凝胶[7]。其中，掺杂无机盐的离子导电水凝胶以其低成本、高电导率和抗冻性能在柔性储能器件和应变传感器领域受到了广泛的关注。但是，氯化锂等盐的引入会影响聚合物链与聚合物结晶区的氢键结合，从而影响离子导电水凝胶的力学性能[8]。因此，制备同时具有高离子导电性和高力学强度的离子水凝胶仍然是一个具有挑战性的课题。因此，要得到拉伸强度大于1 MPa、韧性大于10 MJ/m^3、弹性模量大于1 MPa和离子电导率大于1 S/m的离子导电水凝胶仍十分困难。

聚乙烯醇(PVA)是一种常见的水凝胶制备材料[9]，由于其分子链上带有大量的羟基，能够形成稳定的物理交联结构从而形成弹性良好的PVA水凝胶。前期研究表明不同的无机盐对于PVA水凝胶具有不同的调节能力，He等[10]通过将冻融得到的PVA水凝胶浸泡于不同的无机盐溶液中，研究了不同无机盐对PVA水凝胶力学性能的调控能力。然而，由于PVA形成的物理交联点在遇到较大的形变时难以恢复到原来状态，因此PVA水凝胶缺乏抗疲劳性。研究表明，通过双网络的结构设计能够提供良好的能量耗散机制，从而能很好地提高凝胶自恢复性以及抗疲劳性[11,12]。但目前有关不同无机盐对PVA基复合水凝胶结构和性能影响的研究仍较少，故需加强对不同无机盐对PVA基凝胶的结构和性能影响的研究，以望制备得到高性能的凝胶基材料。

本文通过自由基聚合得到聚乙烯醇/聚丙烯酰胺(PVA/PAM)复合凝胶，再将其浸泡在饱和无机盐溶液中进行改性，在凝胶内部构筑PVA物理交联网

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0214
收稿日期：2022-12-16
基金项目：福建省自然科学基金资助项目 (2020J01516)；高分子材料科学与工程国家重点实验室(四川大学)开放课题(Sklpme 2019-4-25)
通讯联系人：江献财，主要从事环境友好型功能高分子材料研究，E-mail: jiangxc@fzu.edu.cn

络，使PVA/PAM复合凝胶转变为双网络凝胶。选用了3种无机盐溶液(NaCl，Na_2SO_4和Na_3Cit)，研究了PVA/PAM复合凝胶在无机盐溶液中浸泡时凝胶的结构及性能的变化。研究结果表明，与NaCl和Na_2SO_4相比，在Na_3Cit溶液中浸泡处理对于凝胶的力学性能增强效果最大，且处理后的凝胶在室温条件下能够稳定存在。此外，在浸泡处理过程中引入的离子可赋予凝胶导电性，赋予凝胶应变传感性能。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

PVA：聚合度为500，醇解度为88%，上海启辰化工有限公司；丙烯酰胺(AM)：分析纯，麦克林化学试剂有限公司；N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)：分析纯，阿拉丁化学试剂有限公司；引发剂(Irgacure 2959)：分析纯，阿拉丁化学试剂有限公司；NaCl，Na_2SO_4，Na_3Cit：分析纯，天津致远化学试剂有限公司；去离子水(DI)：实验室自制。所有化学品均直接使用。

1.2 样品制备

称取0.5 g PVA加入到10 g水中于常温下充分搅拌至PVA溶解。再依次加入2.5 g AM，3 mg MBA和66 mg引发剂，溶解后在超声清洗仪中超声1 min去除因搅拌混在溶液中的气体。而后将溶液倒入模具中(片状膜具为玻璃模具，规格为100 mm×60 mm×2 mm；柱状样品采用24孔细胞培养板作为模具)，在室温下用紫外光灯(12 V，8 W)照射1 h得到PVA/PAM复合水凝胶。纯PAM水凝胶的制备方法与PVA/PAM复合水凝胶的制备方法相同。

将不同的盐(NaCl，Na_2SO_4和Na_3Cit)加入到300 mL水中并于30 ℃的水浴锅中搅拌，直至盐无法溶解为止。取大约10 g水凝胶放入过饱和的盐溶液中，开搅拌确保水凝胶能够完全浸没在盐溶液中，并计时。样品浸泡1.5 h后将凝胶取出，用无纺布擦除表面多余溶液后用保鲜膜包好备用。将在NaCl溶液、Na_2SO_4溶液和Na_3Cit溶液中浸泡的凝胶分别命名为PVA/PAM-Cl、PVA/PAM-SO_4和PVA/PAM-Cit。PAM凝胶的命名规则与此相同。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜观测(SEM)：采用SEM表征水凝胶内部网络结构变化，用以说明凝胶力学性能的改变与网络结构变化之间的关系。首先将水凝胶在液氮中冷冻至断裂，断裂后迅速转移到冷冻干燥机中进行干燥，防止解冻后再干燥从而引起凝胶结构变化。干燥24 h后，对液氮淬断的断面进行喷金处理，再用SEM(Nano-SEM 230，美国诺瓦)进行表征，施加的加速电压为10.0 kV。

1.3.2 光学显微镜(OM)表征：采用OM观察凝胶表面变化，用以说明不同盐溶液浸泡后的凝胶稳定性差异。将室温放置的凝胶取出，直接用显微镜观察表面。

1.3.3 体积变化和密度变化测试：对所制备的不同盐溶液浸泡的凝胶在浸泡前后的体积变化(V_c)按照式(1)进行计算

$$V_c = V_e/V_o \tag{1}$$

式中：V_e——柱状样品在盐溶液中浸泡12 h后的体积；V_o——浸泡前PVA/PAM水凝胶的体积。

对不同盐溶液中浸泡后的凝胶与浸泡前凝胶密度的变化(D_c)按照式(2)和式(3)进行计算

$$D_c = D_e/D_o \tag{2}$$

$$D = m/V \tag{3}$$

式中：D_e——柱状样品在盐溶液中浸泡12 h后的密度；D_o——浸泡前PVA/PAM水凝胶的密度；m——样品质量；V——样品体积。

1.3.4 拉伸性能测试：采用万能试验机进行测试，样品采用哑铃形样品(宽度为4 mm，长度为60 mm，厚度为2 mm)。拉伸实验中，拉伸速度为100 mm/min，对于每个样品均进行5~7次实验，最后结果取平均值。其中水凝胶的断裂能为拉伸应力-应变曲线下的面积积分。

1.3.5 应变传感性能测试：通过外接数字源表(Keithley 2450)对凝胶在形变过程中的电学信号变化进行实时监测，用以表征凝胶的传感性能。实验过程中采用矩形(60 mm×5 mm×1.7 mm)凝胶样品用以测试，外加电压设置为3 V。

2 结果与讨论

2.1 PVA/PAM凝胶在不同盐溶液中的结构和性能变化

如Fig.1所示，首先通过自由基聚合得到PVA/PAM复合水凝胶，其中PAM通过MBA形成化学交联网络，而PVA均匀地分散在PAM网络内。将PVA/PAM复合凝胶在不同的过饱和盐溶液中进行浸泡处理。在浸泡过程中，盐扩散进入凝胶内部，改变了凝胶内的水环境，致使PVA发生物理交联形成双网络凝胶。其中Cit^{3-}能够与—NH_2和—OH之间形成氢键进一步增强了凝胶的力学性能[13]。

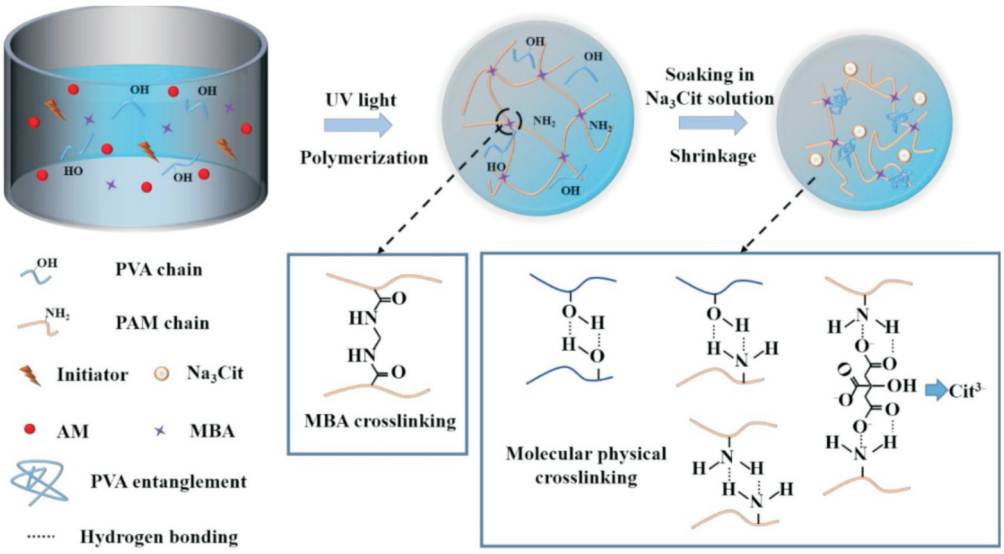


Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication process and corresponding interactions in PVA/PAM-Cit hydrogel

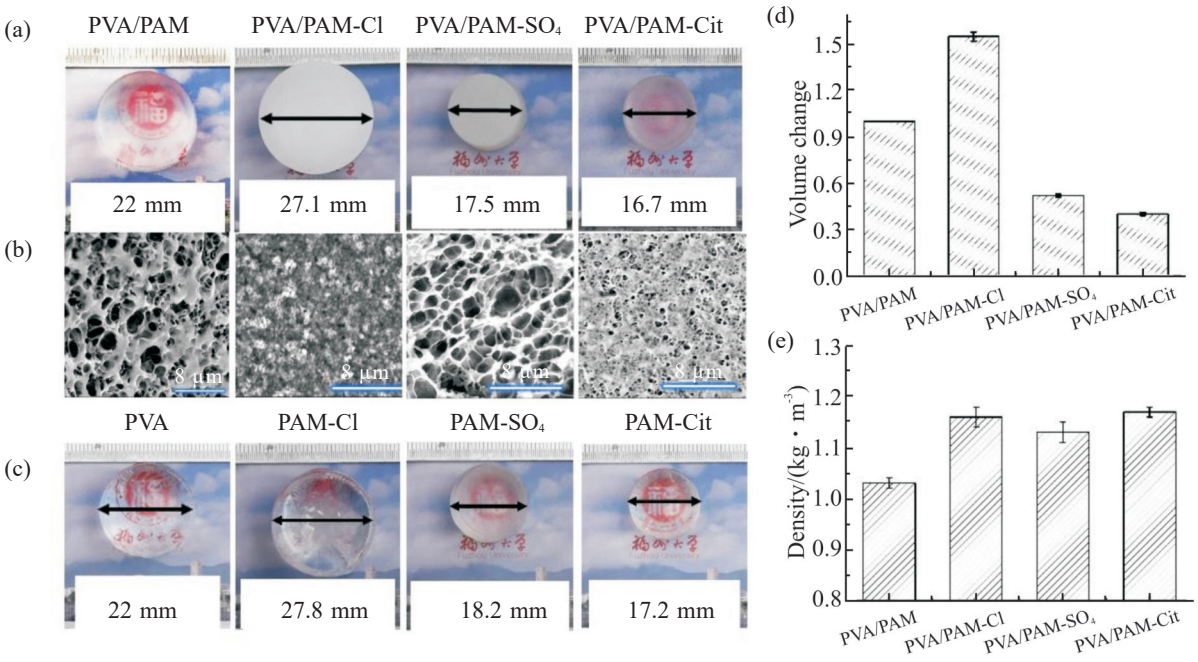


Fig. 2 Comparison of different hydrogels

(a): digital photos of size change for different PVA/PAM hydrogels; (b): SEM images of different PVA/PAM hydrogels; (c): digital photos of size change for different PAM hydrogels; (d, e): volume and density change diagrams

如Fig.2(a)所示，在NaCl和Na_2SO_4溶液浸泡得到的PVA/PAM-Cl和PVA/PAM-SO_4变得不透明，而经Na_3Cit溶液浸泡得到的PVA/PAM-Cit依然保持着良好的透明性。这主要是因为3种盐对于PVA都有着盐析作用[14]，导致PVA形成物理交联从而影响水凝胶的透明性。此外，在3种盐溶液浸泡过程中，水凝胶的体积变化也有所不同：PVA/PAM-Cl凝胶的直径从原来的22 mm增加到25.6 mm，体积增大了1.5倍；而PVA/PAM-SO_4和PVA/PAM-Cit凝胶的直径分别收缩到17.5 mm和16.7 mm，体积也分别收缩为原来的0.52倍和0.4倍，如Fig.2(a, d)。凝胶在3种盐溶液中体积变化的不同主要是由于PAM引起的。前期已有研究表明，部分无机盐对PAM也有较弱的盐析效应[15]。如Fig.2(c)所示，PAM凝胶在这3种盐溶

液中的体积变化趋势与PVA/PAM复合凝胶变化趋势一致，PAM在NaCl溶液中会发生溶胀，而在Na_2SO_4和Na_3Cit溶液中会发生收缩。而由于浸泡过程中大量的盐进入凝胶内部，导致3种凝胶的密度呈现不同程度的上升，如Fig.2(e)。

通过SEM表征探究了在不同的盐溶液中浸泡对水凝胶微观结构的影响。如Fig.2(b)所示，PVA/PAM复合凝胶虽然有良好的三维网络结构，但是其结构比较松散，具有大量的无规则结构在网络上附着。而经过3种不同无机盐浸泡后凝胶则表现出不同的结构变化：PVA/PAM-Cl凝胶在同样的放大倍数下观察不到凝胶的网络结构，PVA/PAM-SO_4凝胶的孔隙变化不大但是其网络结构变得更加规则，而PVA/PAM-Cit凝胶孔隙变小，网络变得非常紧致。这主要是由于不同盐对PVA和PAM的共同作用所致的。

此外，凝胶的力学性能也发生了改变。从Fig.3(a)中的直观图可以看出，同样承重情况下，PVA/PAM-Cit水凝胶形变量最小。从Fig.3(b)中典型的应力-应变曲线可以看出，PVA/PAM-SO_4和PVA/PAM-Cit这2种凝胶相比于PVA/PAM复合凝胶有较大的变化，它们的各项力学性能均发生了显著的提升。Fig.3(c,d)为各凝胶试样的拉伸强度、断裂应变、弹性模量和断裂能的统计柱状图。浸泡前，PVA/PAM复合凝胶的拉伸强度、弹性模量和韧性分别为0.17 MPa，0.58 MPa和0.73 MJ/m^3。浸泡后，PVA/PAM-SO_4水凝胶的拉伸强度、模量和韧性提升到1.04 MPa，2.78 MPa和6.88 MJ/m^3。而PVA/PAM-Cit的性能提升最大，其拉伸强度、模量和韧性分别为1.57 MPa，3.91 MPa和10.52 MJ/m^3，分别是PVA/PAM复合凝胶的9.2倍、6.7倍和14.4倍。同时，PVA/PAM-Cl凝胶的力学性能变化并不明显。这主要是因为凝胶体积的变化会引起凝胶内部分子链交联密度的变化，从而导致力学性能的变化，PVA/PAM-SO_4凝胶和PVA/PAM-Cit凝胶表现出了更高的强度、模量和韧性。这说明在PVA/PAM复合凝胶中，在增加一种网络之间的相互作用的同时保持或增加第2种网络之间的相互作用才能够实现凝胶的增强。

由上述可知，Na_2SO_4和Na_3Cit能够用来增强PVA/PAM复合凝胶的力学性能，然而PVA/PAM-SO_4在储存的过程中会有$Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$晶体在凝胶表面形成，如Fig.4所示。因此考虑使用PVA/PAM-Cit

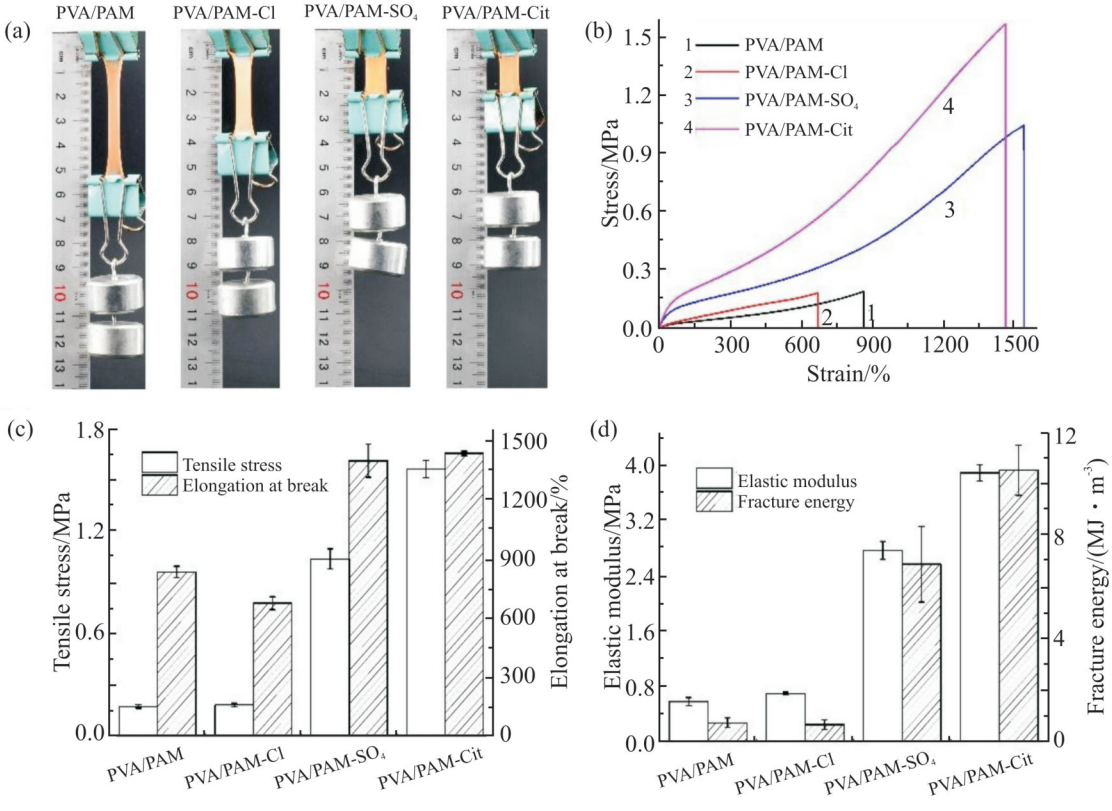


Fig. 3 (a) Digital photos for comparison of mechanical properties; (b) typical tensile stress-strain diagram; (c, d) histogram of mechanical properties

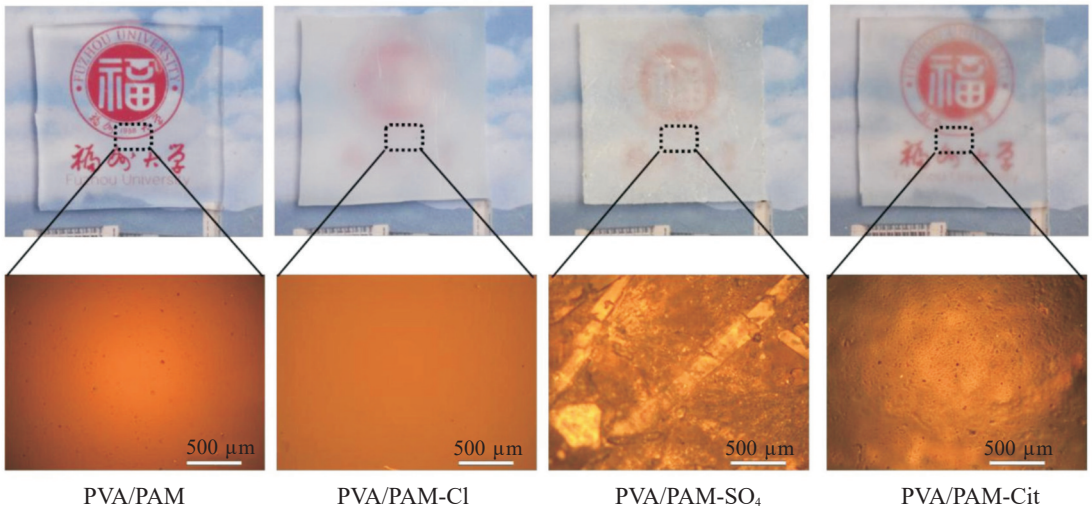


Fig. 4 Optical image of gels surface

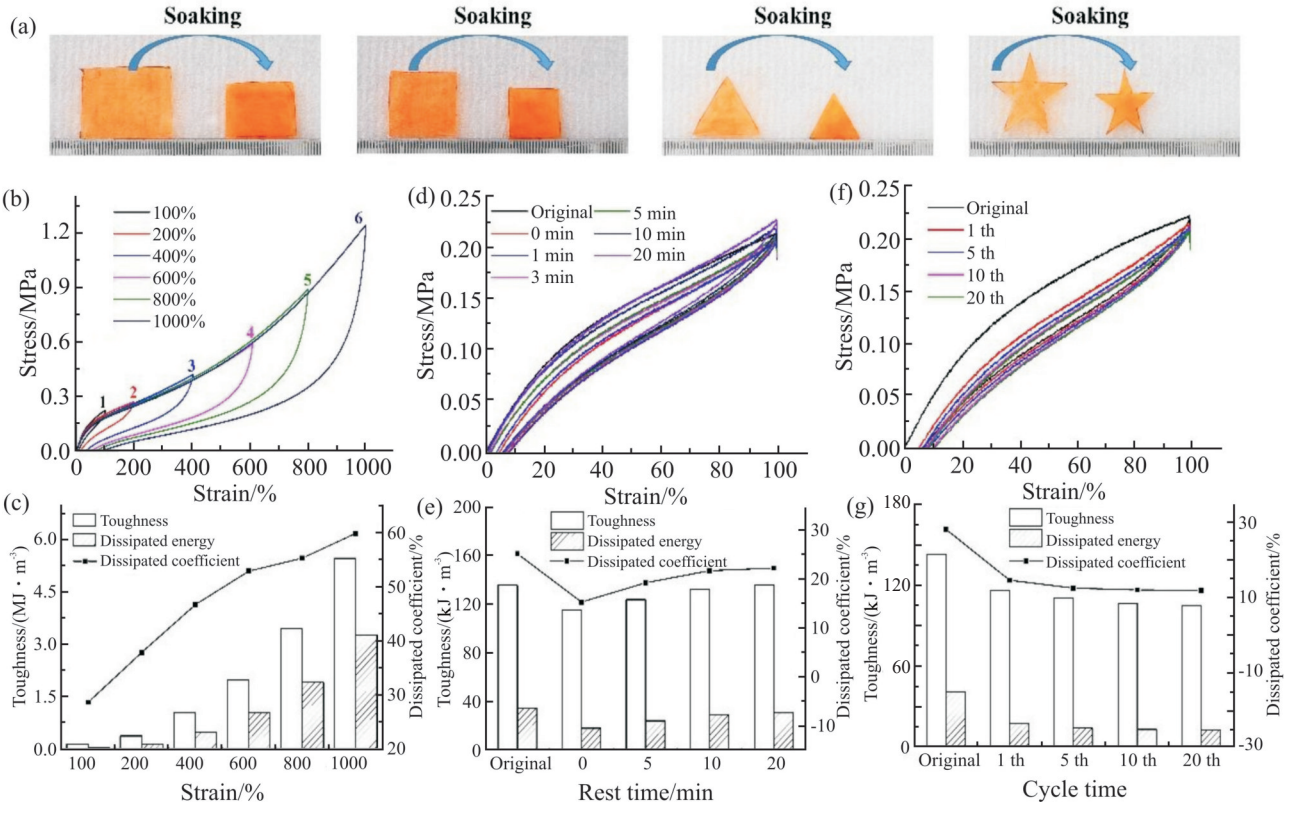


Fig. 5 (a) Comparison of samples of different shapes before and after soaking; cyclic loading- unloading tensile test and toughness, energy dissipation coefficient: (b, c) at different strains; (d, e) at different rest time; (f, g) 20 times of continuous stretching at a strain of 100%

凝胶用于进一步的应用实验。值得注意的是，PVA/PAM-Cit凝胶在浸泡过程中只有大小发生了改变，在收缩的过程中能够很好地保持其原有的形状，如Fig.5(a)。

2.2 PVA/PAM-Cit凝胶的抗疲劳性能

对PVA/PAM-Cit凝胶在不同应变下进行了加载-卸载实验。如Fig.5(b,c)，随着加载应变的增加，其滞回环也逐渐增大。当应变只有100%时，其能量耗散效率只有28.6%，而当应变为1000%时，能量耗散效率提升到59.8%。这是典型双网络拉伸加载-卸载变化趋势。而Fig.5(d,e)显示，随着休息时间的延长，凝胶恢复程度逐渐增加。在休息10 min时，恢复程度达到最高。在Fig.5(f,g)中，在不停歇的拉伸加载-卸载实验下，其拉伸曲线能够贴近上一次的卸载曲线，并且在20次的拉伸循环下，其最大应力并没有产生明显的衰减。而能量耗散除了第1次有明显下降之外，之后的循环过程中能量耗散并无明显的波动。这证明了PVA/PAM-Cit凝胶具有良好的机械抗疲劳能力。

2.3 PVA/PAM-Cit凝胶的应变传感性能

经过浸泡处理的凝胶不仅仅在力学性能上有较大的提升，离子的进入还赋予了凝胶良好的导电性。如Fig.6(a)将凝胶用作导线连接电路的一部分，能够顺利地点亮发光二极管。PVA/PAM-Cit凝胶主

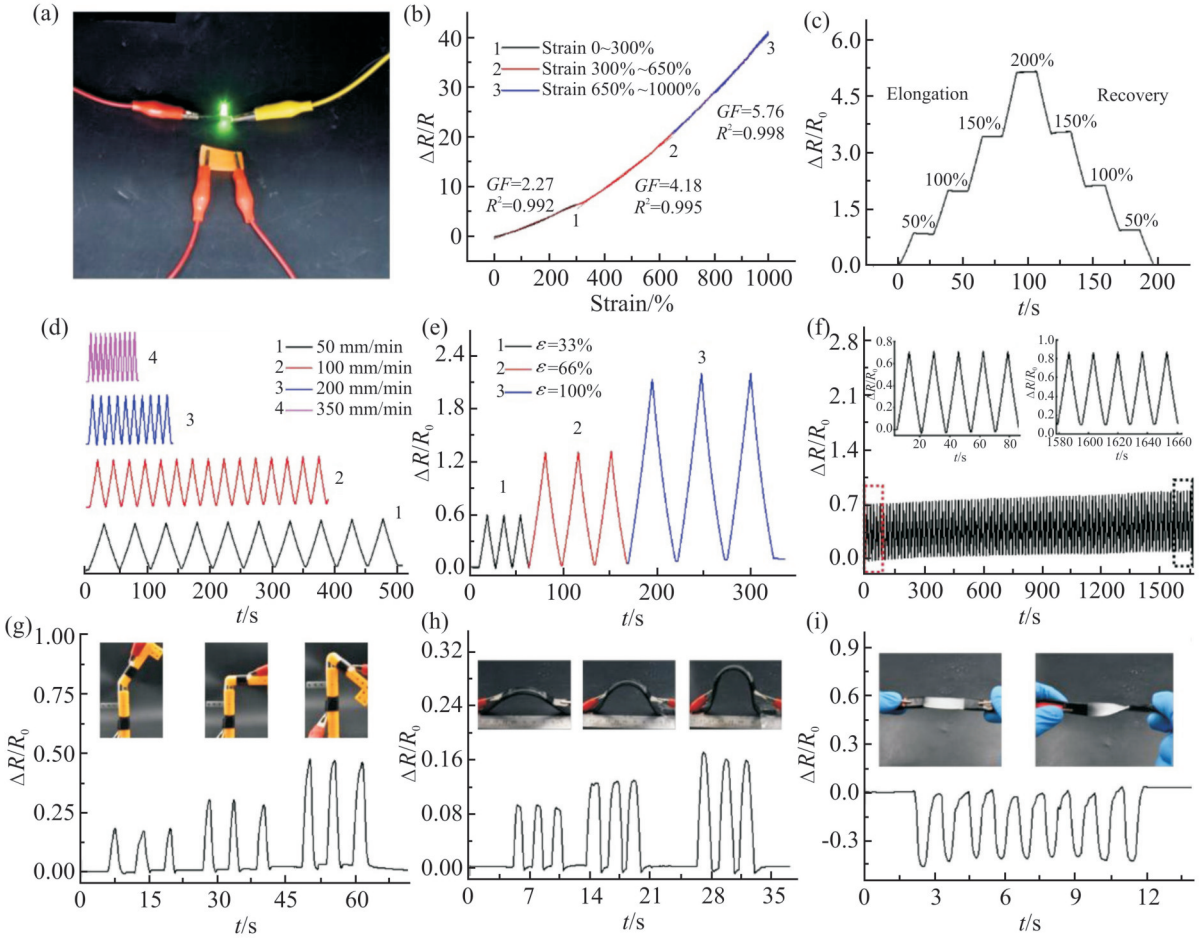


Fig. 6 (a) Digital photos of electrical conductivity; (b) relative resistance-strain curve of strain sensor; (c) relative resistance change of hydrogel under different strains; (d) relative resistance change of the hydrogel sensor at different stretching rates with 50% deformation; (e) relative resistance change of the hydrogels during the stretch-recovery cycles at small strains (33%, 66% and 100%);(f) relative resistance change of the hydrogel sensor during 100 stretch-recovery cycles of 0~100% deformation; the hydrogel-based sensor was applied to the real-time sensing detection: (g) right-angle bending at different angles; (h) arc bending at different angles; (i) twisting

要通过离子在网络之间的跳跃移动实现导电,在拉伸过程中,孔隙的变化将会改变凝胶中的离子传输通道,引起凝胶电阻的变化。Fig.6(b)表示PVA/PAM-Cit的敏感因子(*GF*)会随着应变的增加而增加,在低应变(0~300%)范围中凝胶传感器的*GF*为2.27,在中应变(300%~650%)区域的*GF*为4.18,在高应变(650%~1000%)区域的*GF*为5.76。

Fig.6(c)表示在拉伸加载-卸载过程中(0~200%),传感器能够精准测量不同应变在运动过程中相对电阻变化,并且在不同应变下保持稳定,加载和卸载过程中电阻变化一致,并能够恢复至初始状态。此外,传感器对于不同变化率和变化程度的检测结果反映其加载卸载变化过程细节。如Fig.6(d, e)所示,对于不同的变化速率和变化程度,该传感器都能够稳定的检测出来。并且还能够稳定进行多次循环检测,如Fig.6(f)。如Fig.6(g~i)所示,当基材以不同的运动方式运动时,传感器对其机械信号进行采集并输出电信号。

3　结论

本文通过盐析效应制备了强韧的PVA/PAM-Cit双网络导电水凝胶。基于无机盐的霍夫曼斯特效应,PVA/PAM复合凝胶的力学性能经过在Na_2SO_4和Na_3Cit溶液中浸泡处理后得到加强,而由于PAM在NaCl溶液中的溶胀行为导致PVA/PAM-Cl虽然形成双网络但总体力学性能并未增强。PVA/PAM-Cit双网络水凝胶表现出高力学强度(1.57 MPa)、高韧性(10.52 MJ/m^3)、大的断裂伸长率(1445%)和高弹性模量(3.91 MPa)。此外,在浸泡过程中离子会进入PVA/PAM凝胶中,使得所制备的PVA/PAM-Cit双网络水凝胶具有良好的离子导电性,可用于制备柔性传感器。基于PVA/PAM-Cit的柔性应变传感器能够以稳定的信号输出用于反馈不同基材的运动检测。本文进一步为水凝胶的增强及在柔性传感方面的应用提供了有力的方案。

参考文献:

[1] Annabi N, Tamayol A, Uquillas J A, *et al.* Rational design and applications of hydrogels in regenerative medicine[J]. Advanced Materials, 2014,26: 85-123.

[2] Fan Y, Lüchow M, Zhang Y, *et al.* Hydrogels as advanced wound dressings for the controlled delivery of antibiotics[J]. Advanced Functional Materials, 2020,31: 2006453.

[3] Zhao Z, Wang Z, Li G, *et al.* Injectable microfluidic hydrogel microspheres for cell and drug delivery[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2103339.

[4] Wu Z, Yang X, Wu J. Conductive hydrogel- and organohydrogel-based stretchable sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13: 2128-2144.

[5] Li W, Gao F, Wang X, *et al.* Strong and robust polyaniline-based supramolecular hydrogels for flexible supercapacitors[J]. Angewandte Chemie, 2016, 55: 9196-9201.

[6] Park J H, Park S H, Joung D, *et al.* Sustainable biopolymeric hydrogel interphase for dendrite-free aqueous zinc-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433:133532.

[7] Chen G Q, Huang J R, Gu J F, *et al.* Highly tough supramolecular double network hydrogel electrolytes for an artificial flexible and low- temperature tolerant sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8: 6776-6784.

[8] Sui X J, Guo H S, Cai C C, *et al.* Ionic conductive hydrogels with long-lasting antifreezing, water retention and self-regeneration abilities[J]. Chemical Engineering Journal, 2021,419: 129478.

[9] 张胜, 查湘军, 包睿莹, 等. 高强高韧聚乙烯醇导电水凝胶的结构与传感性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(16): 118-130.

Zhang S, Zha X J, Bao R Y, *et al.* Structure and sensing property of strong, tough and conductive poly (vinyl alchol) hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38(6): 118-130.

[10] Wu S, Hua M, Alsaid Y, *et al.* Poly (vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties via the Hofmeister effect[J]. Advanced Materials, 2021,33: 2007829.

[11] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003,15: 1155-1158.

[12] Yang Y Y, Wang X, Yang F, *et al.* A universal soaking strategy to convert composite hydrogels into extremely tough and rapidly recoverable double-network hydrogels[J]. Advanced Materials, 2016,28: 7178-7184.

[13] He Q, Huang Y, Wang S. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1705069.

[14] Wei J J, Wang R J, Pan F, *et al.* Polyvinyl alcohol/graphene oxide conductive hydrogels via the synergy of freezing and salting out for strain sensors[J]. Sensors, 2022,22: 3015.

[15] Wei J J, Wang Q. Hofmeister effect-aided assembly of enhanced hydrogel supercapacitor with excellent interfacial contact and reliability[J]. Small Methods, 2019,11: 1900558.

Preparation of Tough and Conductive Polyvinyl Alcohol/Polyacrylamide Hydrogel and Its Application for Strain Sensor

Jinquan Wang, Lei Zhang, Li He, Xiancai Jiang

(*School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China*)

ABSTRACT: Conductive hydrogels have attracted the attention of many researchers in the past decade. However, the applications of conductive hydrogels were greatly limited due to their weak mechanical properties. In this work, the PVA/PAM double network conductive gels were prepared by free radical polymerization and then soaked in different kinds of salt (NaCl, Na_2SO_4, and Na_3Cit) aqueous solution. The relationship between their performance and salts was studied. Among the three salts, only Na_3Cit can significantly improve the performance of the PVA/PAM composite gel and the obtained hydrogel remains stable at room temperature. The salting-out of Na_3Cit induced the formation of physically cross-linked PVA network in the composite gel, resulting in a strong and tough PVA/PAM-Na_3Cit double network hydrogel. The PVA/PAM-Na_3Cit hybrid double-network hydrogel with chemically and physically crosslinked network exhibits a high tensile strength (1.57 MPa) and toughness (10.52 MJ/m^3). In addition, the PVA/PAM-Na_3Cit double network hydrogel has good sensing properties.

Keywords: hydrogels; electrical properties; salting out; sodium citrate; strain sensor