http://pmse.scu.edu.cn

自愈聚乙烯醇/聚丙烯酸/尿素/Fe^{3+}水凝胶的制备及其性能

刘 洋，叶文浩，武元鹏，李振宇，王 犁，来婧娟，颜贵龙
(西南石油大学 新能源与材料学院，四川 成都 610500)

摘要：采用“一锅”法的策略制备了一种具有可拉伸性、导电、抗冻性、自愈合性能的聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酸(PAA)/尿素(Urea)/Fe^{3+}水凝胶。结果表明，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有良好的自愈合性能，愈合效果达90%以上，同时具有良好的力学性能，其拉伸强度为0.27 MPa，断裂伸长率为719%，韧性为0.72 MJ/m^3。能够在−20 ℃的低温环境中工作。在100%应变时，灵敏因子可达2.1，且该水凝胶可以在−20 ℃环境中通过无线蓝牙设备远程监测人体关节的运动状态，在100次拉伸循环测试中相对电阻值的电信号没有出现衰减的情况。这一策略为制备高强度、抗冻、导电的水凝胶提供了一种可行的方法，扩展了水凝胶应变传感器在复杂环境中的应用前景。

关键词：水凝胶；应变传感器；自愈合；抗冻；尿素
中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2025)05-0086-10

聚合物水凝胶是一种以非共价键或共价键交联而成的具有三维结构的高分子材料。近年来，水凝胶作为柔性和可拉伸材料引起了人们的极大兴趣，如用于健康监测领域的可穿戴设备[1]，电子屏幕[2]，人机交互[3]等。Chen等[1]开发了一种基于聚(N-甲基丙烯酰胺-co-丙烯酸) (PNA) 和MXene的超拉伸导电水凝胶，该水凝胶展现出超过1800%的高拉伸应变，将其作为压阻式传感器，能够对人体关节弯曲、喉部发声、吞咽和脉搏跳动等人体运动进行高灵敏度检测。Owies等[2]利用对温度和湿度都有响应的胆甾相液晶网络(ChLCN)及具有透明性和高度亲水性的聚丙烯酸(PAA)水凝胶涂层制备了一种新型的双面可调色的液晶系统。然而，传统的水凝胶在使用过程中遭到损坏后无法修复，导致水凝胶的寿命大大缩减。因此，探索制备具有优异自修复性能的用于可穿戴设备的水凝胶是该领域的研究热点[4]。

近年来，自修复水凝的设计大致分为两类：一类是动态共价键型，另一类是动态非共价键型。动态共价键型包括酰腙键反应型[5]、双硫键反应型、Diels-Alder反应型[6]、硼酸酯键反应型[7]、硼氧键反应型[4]。动态非共价键型包括氢键作用型、疏水作用型[8]、离子键作用型[9]。其中，动态共价键型需要在特定环境中才能实现自我修复，比如pH条件、温度条件等，这限制了其应用范围。而动态非共价键型可以通过可逆键的破坏和重建，不需要外界刺激，完成自我修复。

为得到动态非共价键型自修复性能的水凝胶，可引入氢键[4]、离子键[4]和疏水等作用，通过对这些可逆共价键的破坏和重建，有效实现水凝胶的自我修复。Yang等[10]通过在明胶的NH_2基团上取代脲嘧啶官能团(GelUPy)形成四重氢键，制备了具有自愈合性能的明胶水凝胶。Liu等[11]在表面活性剂和氯化钠作用下，使羟甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸硬脂酯(C-18)胶束共聚，制备了基于氢键和疏水缔合的聚N-羟甲基丙烯酰胺疏水缔合水凝胶，该水凝胶表现出良好的自愈合性能。Liu[9]利用Ca^{2+}与羧基之间的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0076
收稿日期：2024-03-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52173301, 52073238)；四川省科技厅基金(2022YFH0019)；西南石油大学创新科研团队项目(2017CXTD01)；西南石油大学研究生科研创新基金项目(2020CXZD21)
通讯联系人：武元鹏，主要从事功能高分子材料及钻井液(压裂液)纳米材料研究，E-mail: pwu@swpu.edu.cn

配位作用，采用聚丙烯酸（PAA）和羟丙基甲基纤维素（HPMC）制备了动态可逆交联的PAA-HPMC-Ca水凝胶电解质，由于非共价相互作用的可逆性，该水凝胶表现出显著的自愈合性能。配位作用、氢键、疏水缔合和离子键的动态特性使得水凝胶具有良好的自修复能力。在动态非共价键中，金属配位作用对水凝胶力学性能的提升起着重要作用，如Ca^{2+}与羧基之间的配位作用，Zn^{2+}与羧基之间的配位作用[12]，Fe^{3+}与羧基之间的配位作用[13]。其中，Fe^{3+}与羧基之间的配位作用具有更优异的力学性能，不仅可以改善水凝胶的力学性能，还可以赋予其自修复性。Liang等[13]利用丙烯酸（AA）、聚乙烯醇（PVA）和Fe^{3+}在室温采用一锅聚合法制备了具有可拉伸、导电、坚韧、自愈合性能的新型全物理交联的PVA/PAA/Fe^{3+}水凝胶。Fu等[14]通过分子水平的多动态相互作用，包括席夫碱反应、氢键、双醛快速氧化纳米纤维化纤维素（DATNFC）、明胶和Fe^{3+}之间的配位作用，制备了可拉伸、可自修复、坚韧的基于水凝胶的应变传感器。Deng等[15]将聚多巴胺修饰的碳纳米管（PDA-CNTs）和氯化铁（$FeCl_3$）结合到丙烯酰胺-co-丙烯酸聚合物 (P(AAm-co-AAc)) 基质中，得到了儿茶酚/P(AAm-co-AAc)/Fe^{3+}双网络可愈合、高强度的水凝胶传感器。通过上述研究可以看出，Fe^{3+}与羧基之间的配位作用不仅能使水凝胶具有自愈合效果，还可以改善水凝胶的力学性能。

受此启发，本文采用一锅法，将丙烯酸、氯化铁、尿素（Urea）加入到聚乙烯醇（PVA）溶液中，加入引发剂过硫酸钾（KPS），催化剂四甲基乙二胺（TEMED），在45 ℃烘箱中聚合，制备得到PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶。该水凝胶自愈合效果可达到90%，能在－20 ℃的环境中保持其性能，使自修复水凝胶在低温继续工作。其中，Fe^{3+}与羧基之间的配位作用为可逆作用，赋予水凝胶自愈合性能，金属配位作用和多种氢键作用使其具有良好的力学性能，大量游离的Fe^{3+}离子赋予水凝胶导电性，尿素作为物理掺杂剂存在于水凝胶中，起到了降低水凝胶凝固点的作用，赋予水凝胶抗冻性。这些优异的性能表明，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶在智能可穿戴传感器等方面的应用非常有前途。

1　实验部分

1.1　主要原料

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol，聚合度2099)、尿素：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；丙烯酸、六水三氯化铁(Iron(III) chloride hexahydrate)、过硫酸钾(Potassium persulfate)、四甲基乙二胺(N, N, N', N'-Tetramethylethylenediamine)：分析纯，四川科隆化学试剂有限公司；去离子水：电阻率≥18.2 MΩ·cm。

1.2　实验过程

（1）称取1 g PVA加入到9 mL去离子水中，在60 ℃溶胀30 min，之后在95 ℃连续搅拌2 h，使PVA完全溶解；（2）称取1.25 g尿素加入到完全溶解的PVA水溶液中，在室温搅拌均匀，得到混合均匀的溶液；（3）向PVA与尿素的混合物中添加2 mL丙烯酸溶液，于室温进行磁力搅拌直到完全混合；（4）将20 mg，30 mg，40 mg，50 mg的$FeCl_3\cdot 6H_2O$分别加入到PVA、尿素及丙烯酸的混合物中，在常温进行充分的搅拌，得到完全混合的溶液；（5）称取20 mg过硫酸钾加入到混合溶液中，在室温磁力搅拌均匀；（6）用微量注射器移取15 μL四甲基乙二胺加到混合溶液中，在室温充分搅拌均匀；（7）将混合溶液转移至预先制备好的模具中，并将模具放置在45 ℃烘箱中反应12 h，得到PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-m水凝胶，m代表$FeCl_3\cdot 6H_2O$的质量（单位mg）。

1.3　测试与表征

1.3.1　*力学性能测试*：水凝胶的力学性能使用电子万能材料试验机（日本岛津AG-50KNXPLUS）进行测试。拉伸测试样品大小为长30 mm、宽6 mm、厚1 mm。拉伸应力(σ)计算公式为

$$\sigma = F/A \tag{1}$$

式中：F——拉伸载荷，N；A——试样截面积，mm^2。

表示延展性的拉伸应变(ε)计算公式为

$$\varepsilon = (L-L_0)/L_0 \tag{2}$$

式中：L——断裂长度，mm；L_0——原始长度，mm。

1.3.2　*化学结构分析*：水凝胶的傅里叶变换红外光谱（FT-IR）由美国热电Thermo Scientific Nicolet 6700 Spectrometer型红外光谱仪进行表征。

1.3.3　*形貌表征*：水凝胶自修复的微观形态采用IE200M显微镜（宁波舜宇仪器有限公司）进行表征。

1.3.4 流变性能测试：采用HAAKE（MARS III，赛默飞世尔科技（中国）有限公司）测试其流变性能。测定其在1%-800%-1%-800%-1%应变下、角频率为1 rad/s的储能模量（G'）和损耗模量（G''）。

1.3.5 传感性能表征：水凝胶传感性能使用万用表（KE2000EX）测试电阻变化来表征。

1.3.6 电性能测试：水凝胶的电导率利用电化学工作站（Reference 3000，美国Gamry）采集水凝胶传感器的电信号。电阻变化率公式为

$$\Delta R/R_0 = (R_t - R_0)/R_0 \quad (3)$$

式中：ΔR——水凝胶在应变条件下的电阻变化值，Ω；R_t——水凝胶在不同应变下的电阻，Ω；R_0——水凝胶的初始电阻值，Ω。

根据灵敏因子（GF）计算公式计算不同应变下水凝胶传感器的GF，

$$GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \quad (4)$$

式中：ε——测试期间施加的应变。

水凝胶的电导率（σ，S/m）计算公式为

$$\sigma = d/(R \times S) \times 10^4 \quad (5)$$

式中：d——2块不锈钢板之间的厚度，mm；R——水凝胶的阻抗，Ω；S——不锈钢板的面积，mm^2。

1.3.7 黏附性能测试：水凝胶的黏附性能通过万能测试机搭接剪切试验进行测试，将长25 mm、宽5 mm、厚0.5 mm的样品夹在不同的基底材料之间并用钢夹固定，其单搭接剪切连接的重叠面积为25 mm×5 mm。在剪切试验中，试验速度为5 mm/min，记录每个试样的断裂力（F），搭接剪切强度（τ）计算公式为：

$$\tau = F/S \quad (6)$$

式中：F——水凝胶在单搭接剪切断裂的最大力，N；S——水凝胶黏合膜的重叠面积，cm^2。

2 结果与讨论

2.1 PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的设计策略及结构表征

如Fig.1所示，为了赋予水凝胶自愈合性能，将基于Fe^{3+}和羧基的可逆金属配位作用引入水凝胶，采用一锅法策略，将PAA，Fe^{3+}，Urea加入到PVA溶液中，之后加入引发剂过硫酸钾（KPS）、催化剂四甲基乙二胺（TEMED），将制备好的溶液转移至模具中，在45 ℃烘箱中聚合反应12 h，得到PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶。Fe^{3+}和羧基之间的可逆金属配位作用可赋予水凝胶良好的自愈合性能[16, 17]。水凝胶中含有的羧基、羟基和氨基，与基底之间的配位作用、疏水作用、氢键和π−π相互作用，使其具有一定的黏附性。水凝胶结构中的配位作用和多重氢键作用，使其具有良好的力学性能。同时，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶中大量游离的Fe^{3+}离子可以有效提高水凝胶的导电性。此外，尿素的存在削弱了水分子之间的氢键作用，能阻止冰晶的形成，赋予水凝胶一定的抗冻性能。

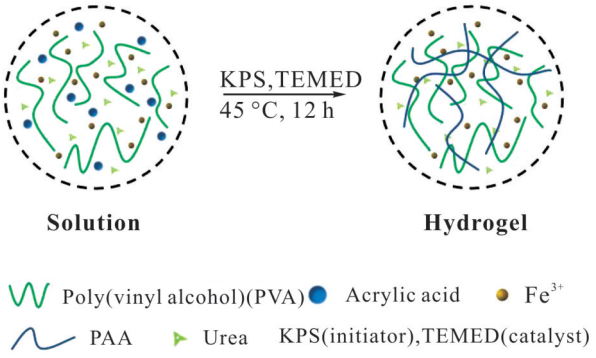


Fig. 1 Mechanism diagram of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel

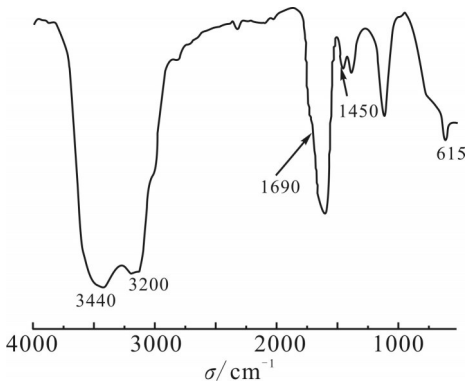


Fig. 2 FT-IR spectrum of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel

通过FTIR对制备的水凝胶进行表征从而考察其分子结构，如Fig.2所示。图中1690 cm^{-1}的特征峰为PAA分子链中羧基的C=O伸缩振动峰，3440 cm^{-1}处的宽吸收带为O—H键的伸缩振动吸收带，1450 cm^{-1}处的吸收峰为—CH_2—的弯曲振动峰，3200 cm^{-1}处为N—H的伸缩振动峰，这表明PAA的成功聚合，以及尿素的引入。此外，615 cm^{-1}处的吸收峰为Fe^{3+}与羧基发生作用的伸缩振动特征吸收峰，Fe^{3+}作为交联剂，与PAA中的羧基发生作用形成交联点，从而起

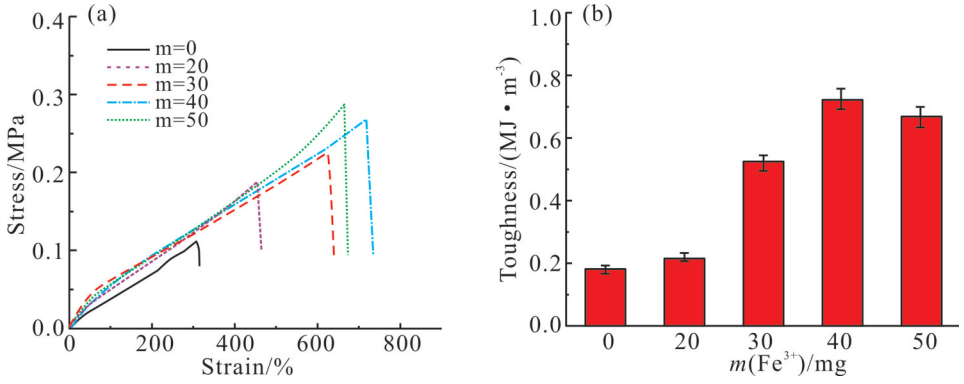


Fig. 3 (a) Tensile stress-strain curves of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogels with different Fe^{3+} content; (b) toughness of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogels with different Fe^{3+} content

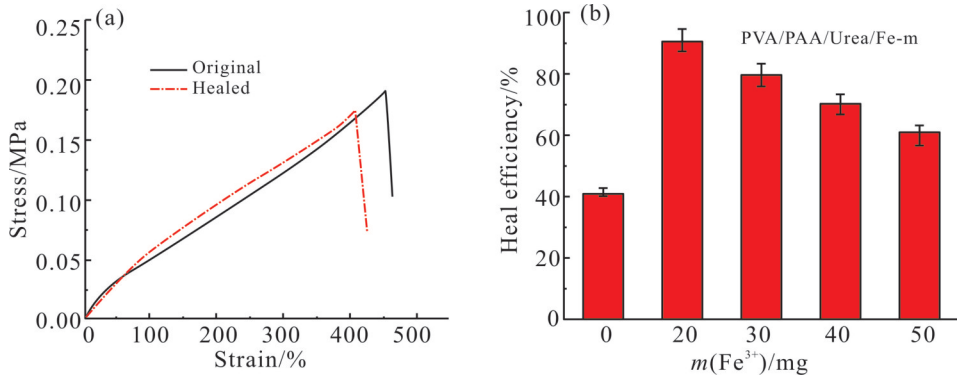


Fig. 4 (a) PVA/PAA/urea/Fe^{3+}-20 hydrogel stress-strain curves after primary and healing; (b) histogram of self-healing efficiency of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogels with different Fe^{3+}content

到交联作用形成水凝胶[15,18]。

2.2　PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的力学性能

由于PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有充分的物理交联结构，并且具有金属离子配位作用和氢键的协同作用，因此，Fe^{3+}的浓度是影响水凝胶力学性能的关键因素。Fig.3(a)为PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-m的拉伸应力-应变曲线。当Fe^{3+}的含量增加时，其拉伸强度也相应增加。随着Fe^{3+}的含量从20 mg增加到50 mg，拉伸强度从0.19 MPa增加到0.29 MPa，断裂伸长率分别为453%，621%，719%和665%，其断裂伸长率下降的原因可能是Fe^{3+}的含量增加导致交联密度的增加，从而影响了水凝胶的拉伸性。此外，如Fig.3(b)所示，由应力-应变曲线面积计算出的水凝胶的韧性与拉伸强度和断裂伸长率有关，水凝胶的韧性值随着Fe^{3+}含量的增加出现先增加后下降的趋势，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20的韧性为0.216 MJ/m^3，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-40的韧性值提高到0.722 MJ/m^3，约为PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20的3倍，之后再下降到0.665 MJ/m^3。结果表明，随着Fe^{3+}含量的增加，水凝胶网络的交联密度增加，但是过多的Fe^{3+}会导致水凝胶变脆，从而出现韧性下降的情况。

2.3　PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的自愈合性能

水凝胶的自愈性是延长可穿戴电子设备使用寿命的必要条件。可逆物理交联的水凝胶具备自愈特性的潜力。水凝胶的自愈性能通常需要外部刺激来达到自愈效果，如高温、酸性或碱性溶液的刺激。这些苛刻的刺激条件会大大限制水凝胶作为可穿戴电子产品的使用。为了评价PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的自愈合能力，将样本切割成2段，然后在没有任何外界刺激条件下，室温将切割好的2段横截面固定在一起接触4 h。如Fig.4(a)所示，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶愈合前后的拉伸强度分别为0.191 MPa和0.172 MPa，其自愈合效率可达90%。如Fig.4(b)所示，随着Fe^{3+}含量的增加，其自愈合效率逐渐降低，这是因为高Fe^{3+}含量的PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有更多的交联点和更密集的交联网络结构，降低了可

逆金属配位键和氢键的迁移率[19]。

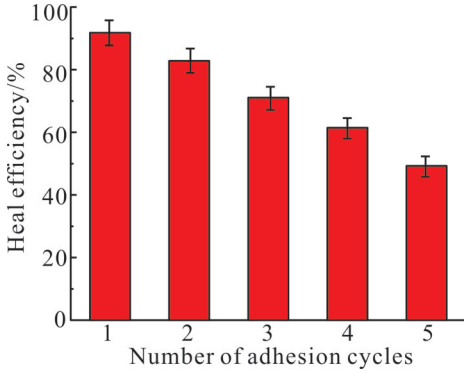


Fig. 5 Repeated adhesion-induced self-healing efficiency of PVA/PAA/urea/Fe^{3+}-20 hydrogels

此外，对PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶进行了5次重复粘接实验，以测试其重复自愈合性能，测试条件同样为每次接触4 h，其重复自愈合效率如Fig.5所示。结果表明，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶自愈合效率逐步降低，在第5次粘接后，自愈合效率为50%左右，但仍然高于未添加Fe^{3+}的PVA/PAA/Urea水凝胶，表现出良好的自愈合性能。

如Fig.6所示，分别从宏观和微观角度展示了PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶的自愈特性。宏观方面，将切割的水凝胶样品其中一段用亚甲基蓝染色，另一段不染色。随后，将2段在外力作用下固定，室温无外部刺激自愈4 h，结果发现，愈合后的水凝胶

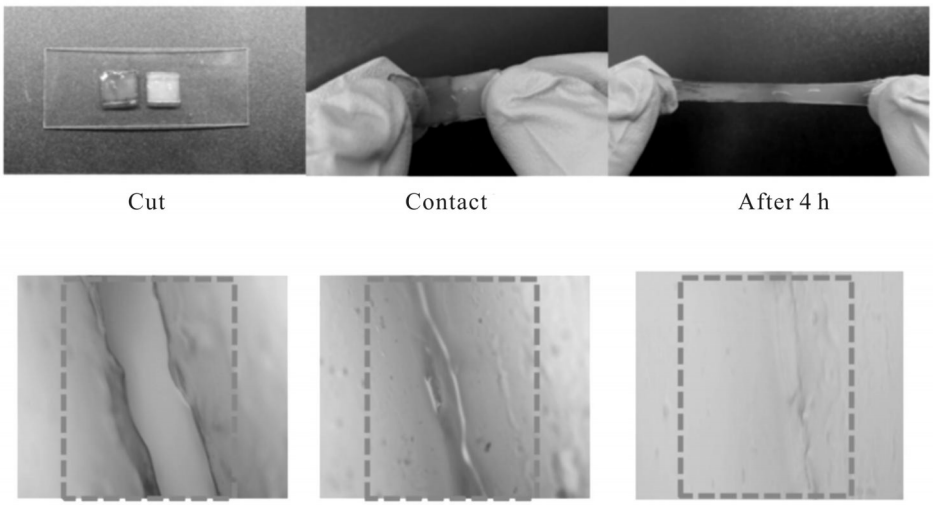


Fig. 6 Self-healing of PVA/PAA/urea/Fe^{3+}-20 hydrogels under macro and optical microscopy

具有良好的可延伸性能。从微观角度来看，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶的切割口随着愈合时间的增加，逐渐减小，最后几乎看不到切割的痕迹。

为了从更多角度表征水凝胶的自愈合性能，在连续步骤-应变测量下，采用高于临界应变的大应变破坏水凝胶，进一步评价应变损伤后水凝胶的自愈合能力[20]。如Fig.7所示，PVA/PAA/Urea/ Fe^{3+}-20水凝胶在800%应变下的力学性能恢复情况，可以看出，当水凝胶处于小应变（γ=1%），$G'>G''$时，水凝胶表现为固体性质；当水凝胶处于大应变（γ=800%），$G''>G'$时，水凝胶从固体状态转变为液态。通过转化为小应变（γ=1%），观察去除大应变后水凝胶的自愈合能力，发现G'立即大于G''，并且都能恢复到初始值，这种损伤和恢复的交替过程重复了2次，均具有相同的效果。结果表明，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}-20水凝胶在损伤后具有良好的自愈合能力。

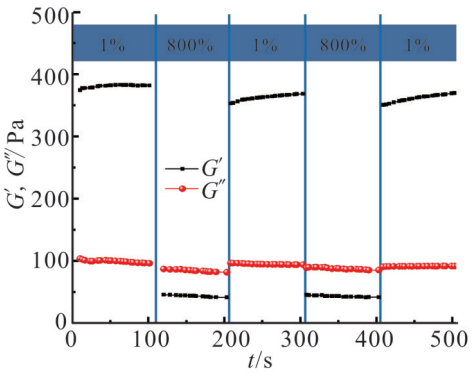


Fig. 7 Rheological behavior of PVA/PAA/urea/ Fe^{3+}-20 hydrogel at different strains

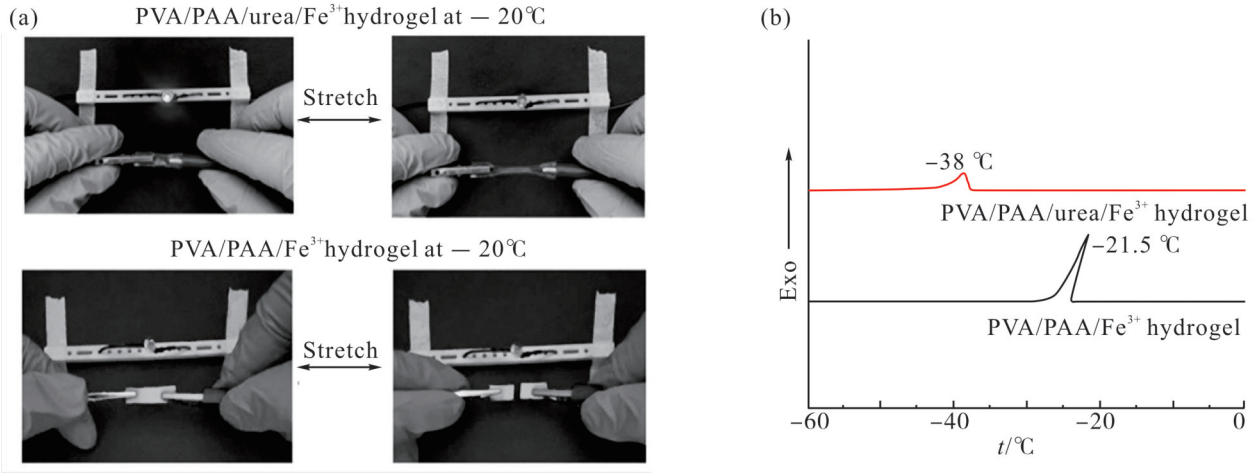


Fig. 8 (a) PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogels and PVA/PAA/ Fe^{3+} hydrogels changed the brightness of small bulbs under the condition of −20 ℃ in unstretched and stretched states; (b) DSC test curves of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel and PVA/PAA/ Fe^{3+} hydrogel

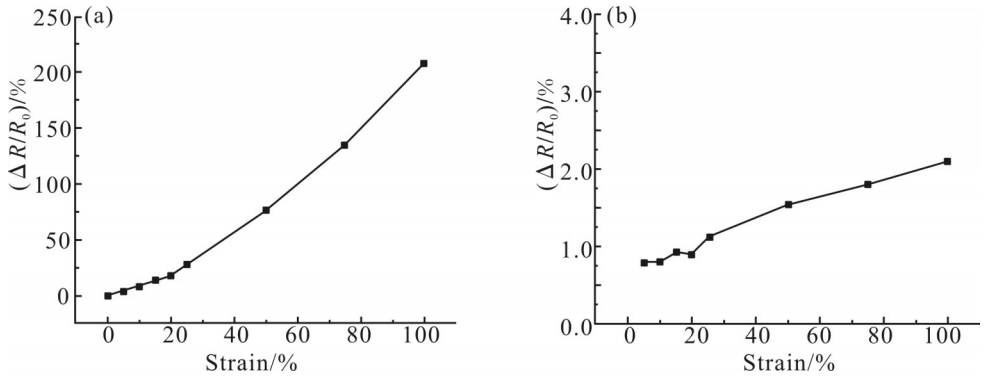


Fig. 9 (a) Relationship between the resistance change rate and strain of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel sensor; (b) relationship between the sensitivity factor of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel and the strain

2.4　PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的抗冻性能

传统的导电水凝胶在零摄氏度以下的环境中会因结冰而失去柔韧性和导电性，从而限制了水凝胶的应用。PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶和PVA/PAA/Fe^{3+}水凝胶在−20 ℃环境中的导电能力通过观察LED指示灯来进行测试。如Fig.8(a)所示，PVA/PAA/Fe^{3+}水凝胶在−20 ℃条件下5 min后变成了固体，电路中的LED指示器无法点亮，在拉伸过程中容易断裂。相比之下，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶在−20 ℃条件下可以点亮LED指示器，具有导电性，并且可以拉伸，随着应变逐渐增加，亮度降低，这是因为拉伸后水凝胶中的自由离子运动需要经过更长的路径移动，导致水凝胶的电阻增加，影响LED指示器的亮度。为了进一步研究PVA/PAA/Fe^{3+}水凝胶的抗冻性能，用DSC对其进行表征，如Fig.8(b)所示。结果表明，PVA/PAA/Fe^{3+}水凝胶在−21.5 ℃出现了1个水结晶放热峰，这是因为Fe^{3+}与水分子之间的水合离子作用抑制了水分子之间的氢键形成，而PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶在−38 ℃才出现水的结晶放热峰，这归因于加入的尿素起到的作用，在尿素分子结构中，氨基能和水分子形成氢键，阻碍水分子在低温发生结晶[21]。

2.5　PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的传感性能

由于Fe^{3+}的存在，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有良好的应变敏感性能。为了研究PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的电阻值随应变的变化情况，将该水凝胶以50 mm/min的拉伸速率进行拉伸，并用万用表将其连接监测记录水凝胶相应的电阻值。如Fig.9(a)所示，可以清楚地看到，基于PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的应变传感器电阻变化率在整个应变区间内表现出上升趋势，当断裂伸长率为100%时，其电阻变化率增加到210%。表征了在应变区域内的灵敏因子（*GF*）

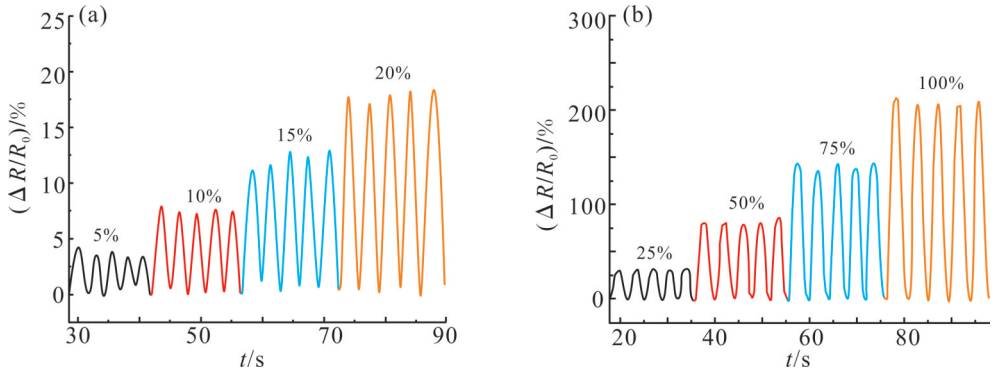


Fig. 10 Figure of the change of relative resistance rate of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel with tensile strain at different strains: (a) small strain (5%, 10%, 15% and 20%); (b) large strain (25%, 50%, 75% and 100%)

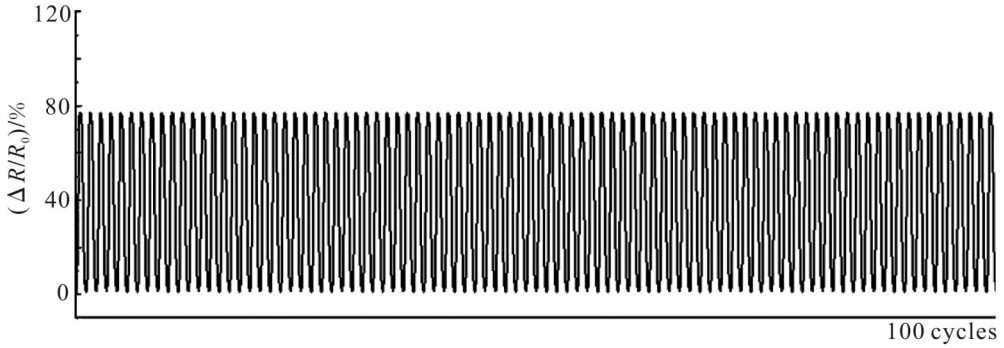


Fig. 11 100-cycle resistance response process of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel sensor

用来评估PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的灵敏度。如Fig.9(b)所示，通过对应变区间内的电阻变化率曲线进行分析整理得到了水凝胶的*GF*随应变变化的曲线。发现在5%~10%应变区间，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的*GF*值为0.8，随着应变的逐渐增加，在75%~100%应变范围内PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的*GF*值提升到2.1，这说明该水凝胶应变传感器具有优异的传感灵敏度。这种优异的灵敏性来源于2个方面：一方面是PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶中含有大量游离的Fe^{3+}可以保证有效的离子迁移；另一方面，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有拉伸性和离子传输通道，在拉伸时水凝胶能够均匀被拉伸而不被破坏。

Fig.10(a)和Fig.10(b)分别为PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶在5个循环拉伸-释放过程中，小应变（5%，10%，15%，20%）和大应变（25%，50%，75%，100%）下的相对电阻值变化（$\Delta R/R_0$）。PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶在不同应变下表现出不同的相对电阻值，在同一应变下循环，表现出相同的变化，说明可以稳定的检测和区分不同的应变。

为了评估PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶应变传感器的传感稳定性，在50%应变下进一步测试了PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶应变传感器100个连续拉伸循环。如Fig.11所示，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶应变传感器在100次拉伸循环试验中输出相同的相对电阻变化值，表明该水凝胶应变传感器可承受100次连续拉伸循环而没有明显的电信号衰减。由此得出，该PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶应变传感器在连续拉伸工作过程中的电信号具有稳定性和可重复性。

为了更直接的展现PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的导电能力，对不同Fe^{3+}含量的PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶进行了电导率测试，如Fig.12(a)所示。随着Fe^{3+}含量的逐渐增加，其水凝胶的电导率逐渐增加，这是因为PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶中增加了自由离子，导致其电导率上升[22]。此外，还对PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶应变传感器进行了测试，测量其响应速度和恢复速度的快慢。从Fig.12(b)可以看出，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶可以在297 ms内对施加的应变产生响应，在应变卸载后也能较快恢复，其恢复时间

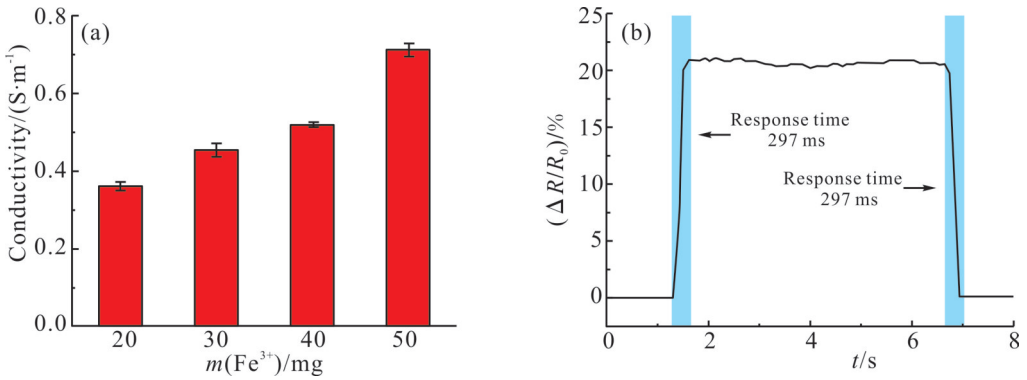


Fig. 12 (a) Conductivity of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogels with different Fe^{3+} content; (b) response time and recovery time of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel to strain

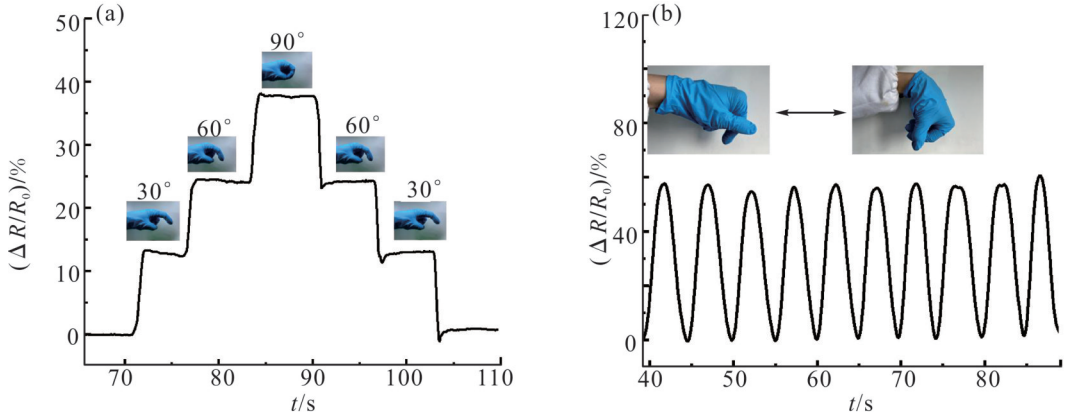


Fig. 13 (a) PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel to monitor finger curvature; (b) PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel monitoring for hand-back curvature

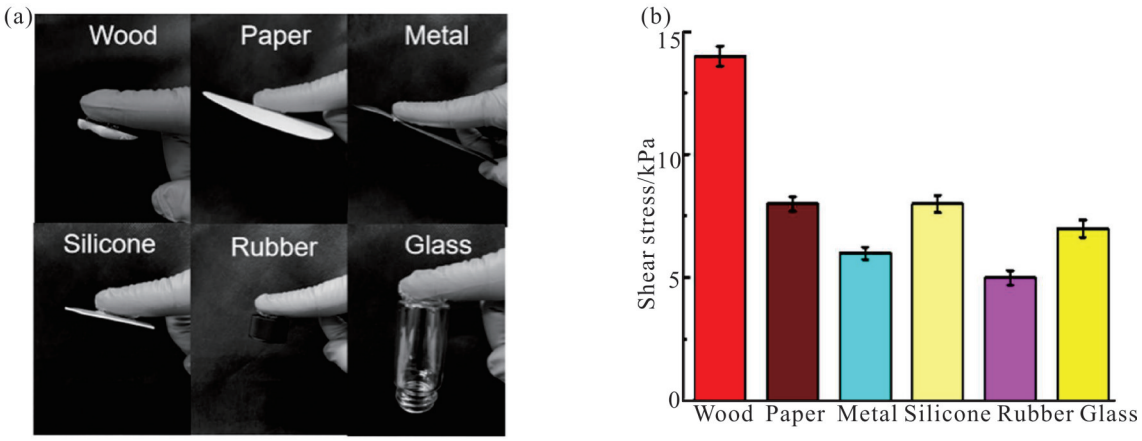


Fig. 14 (a) Adhesion of PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel to different substrates; (b) adhesion of different substrates

为297 ms。

2.6 PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶对人体关节运动的监测

PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶具有高的灵敏性，可以作为应变传感器监测人体运动状态。如Fig.13(a)所示，将水凝胶传感器固定在手指关节上，可以看出，手指关节弯曲角度不同，其应变传感器的相对电阻也发生改变。同样，如Fig.13(b)所示，将水凝胶传感器固定在手背上，在关节运动的同时，依然能够稳定检测到关节的运动电信号，表明应变传感器具有良好的稳定性。

2.7 PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶的黏附性能

水凝胶中含有羧基、羟基和氨基，使得其具有一定的黏附性。从宏观上看，如Fig.14(a)所示，PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶对不同基质（木材、纸、金属、硅胶、氟橡胶、玻璃等）具有一定的黏附能力。如Fig.14(b)所示，进一步定量评价了PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶对不同材料（木材、纸、金属、硅胶、氟橡胶、玻璃等）在空气中的黏附强度。PVA/PAA/Urea/Fe^{3+}水凝胶对玻璃、氟橡胶、硅胶的黏附机制是基于氢键和疏水相互作用，水凝胶对金属的黏附机制是基于金属配位作用，水凝胶对木材的黏附机制可能是由于氢键、疏水作用及π–π相互作用。

3 结论

开发了一种具有可拉伸性、导电、抗冻性、自愈合性能的新型水凝胶。其拉伸强度为0.27 MPa，断裂伸长率为719%，韧性可达0.72 MJ/m^3，能够在室温4 h完成自愈合，自愈合效果达到90%以上，同时可以在－20 ℃工作，在100%应变时，灵敏因子可达2.1。且该水凝胶可以监测手指、手背的运动状态，在100次拉伸循环测试中相对电阻值的电信号没有出现衰减的情况，表明该水凝胶是检测人体健康和运动的理想材料。由于其优秀的力学性能和抗冻性能，该强韧导电水凝胶能够在复杂环境中应用，在相关领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Chen S, Dong Y, Ma S, *et al*. Superstretching MXene composite hydrogel as a bidirectional stress response thixotropic sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 13629-13636.

[2] Wani O M, Schenning A P H J, Priimagi A. A bifacial colour-tunable system via combination of a cholesteric liquid crystal network and hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8: 10191-10196.

[3] Zhang C, Wang M, Jiang C, *et al*. Highly Adhesive and self-healing γ- PGA/PEDOT:PSS conductive hydrogels enabled by multiple hydrogen bonding for wearable electronics[J]. Nano Energy, 2022, 95: 106991.

[4] Yang X, Guo M L, Yan J, *et al*. A repeatable dual- encryption platform from recyclable thermosets with self-healing ability and shape memory effect[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2205177.

[5] Liu S, Han Z Z, Hao J N, *et al*. Engineering of a NIR-activable hydrogel-coated mesoporous bioactive glass scaffold with dual-mode parathyroid hormone derivative release property for angiogenesis and bone regeneration[J]. Bioactive Materials, 2023, 26: 1-13.

[6] Wang Z Y, Gu J Y, Zhang D F, *et al*. Structurally dynamic gelatin-based hydrogels with self- healing, shape memory, and cytocompatible properties for 4D printing[J]. Biomacromolecules, 2023, 24: 109-117.

[7] Li R A, Fan T, Chen G X, *et al*. Autonomous self- healing, antifreezing, and transparent conductive elastomers[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32: 874-881.

[8] Deng Z H, Lin B C, Wang W X, *et al*. Stretchable, rapid self-healing guar gum-poly(acrylic acid) hydrogels as wearable strain sensors for human motion detection based on Janus graphene oxide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 627-636.

[9] Liu H Y, Wang X, Cao Y X, *et al*. Freezing- tolerant, highly sensitive strain and pressure sensors assembled from ionic conductive hydrogels with dynamic cross- links[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 25334-25344.

[10] Yang Y Q, Guan L, Li X Y, *et al*. Conductive organohydrogels with ultrastretchability, antifreezing, self- healing, and adhesive properties for motion detection and signal transmission[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 3428-3437.

[11] Liu Z Y, Wang Y, Ren Y Y, *et al*. Poly(ionic liquid) hydrogel-based anti- freezing ionic skin for a soft robotic gripper[J]. Materials Horizons, 2020, 7: 919-927.

[12] Wang W Q, Liu Y Z, Wang S Q, *et al*. Physically cross-linked silk fibroin- based tough hydrogel electrolyte with exceptional water retention and freezing tolerance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 25353-25362.

[13] Ye Y H, Zhang Y F, Chen Y, *et al*. Cellulose nanofibrils

enhanced, strong, stretchable, freezing - tolerant ionic conductive organohydrogel for multi - functional sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2003430.

[14] Guo M L, Yan J, Yang X, *et al*. A transparent glycerol-hydrogel with stimuli- responsive actuation induced unexpectedly at subzero temperatures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 7935-7945.

[15] Morelle X P, Illeperuma W R, Tian K, *et al*. Highly stretchable and tough hydrogels below water freezing temperature[J]. Advanced Materials, 2018, 30: e1801541.

[16] Yang B W, Yuan W Z. Highly stretchable and transparent double-network hydrogel ionic conductors as flexible thermal-mechanical dual sensors and electroluminescent devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 16765-16775.

[17] Yang C H, Wang M X, Haider H, *et al*. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 10418-10422.

[18] Jiang H B, Wang Z F, Geng H Y, *et al*. Highly flexible and self-healable thermal interface material based on boron nitride nanosheets and a dual cross- linked hydrogel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 10078-10084.

[19] 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.

[20] Balitaan J N I, Luo W J, Su Y W, *et al*. Healing wounds efficiently with biomimetic soft matter: injectable self- healing neutral glycol chitosan/dibenzaldehyde-terminated poly(ethylene glycol) hydrogel with inherent antibacterial properties[J]. ACS Applied Bio Materials, 2023, 6: 552-565.

[21] Xue S S, Wu Y P, Guo M L, *et al*. Self-healable poly(acrylic acid-co- maleic acid)/glycerol/boron nitride nanosheet composite hydrogels at low temperature with enhanced mechanical properties and water retention[J]. Soft Matter, 2019, 15: 3680-3688.

[22] Liu Y, Liu Y M, Yang Z Y, *et al*. Preparation of MPASP-PAA/Fe^{3+} composite conductive hydrogel with physical and chemical double crosslinking structure and its application in flexible strain sensors[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2022, 223: 2100467.

Preparation and Properties of Self-Healing Polyvinyl Alcohol/Polyacrylic Acid/Urea/Fe^{3+} Hydrogel

Yang Liu, Wenhao Ye, Yuanpeng Wu, Zhenyu Li, Li Wang, Jingjuan Lai, Guilong Yan

(*School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

ABSTRACT: A polyvinyl alcohol (PVA)/polyacrylic acid (PAA)/urea/Fe^{3+} hydrogel with tensibility, conductivity, frost resistance and self-healing properties was prepared by the strategy of "one-pot" method. The research results show that PVA/PAA/urea/Fe^{3+} hydrogel has good self-healing properties, the healing effect is more than 90%, and it also has good mechanical properties. The tensile strength is 0.27 MPa, the elongation at break is 719%, and the toughness is 0.72 MJ/m^3. It can work in a low temperature environment of －20 ℃, while at 100% strain, the sensitivity factor can reach 2.1, and the hydrogel can remotely monitor the motion state of human joints through wireless Bluetooth devices at －20 ℃, and there is no attenuation of the electrical signal of the relative resistance value during the 100 stretch cycle test. This strategy provides a feasible method for preparing hydrogels with high strength, frost resistance and conductivity, and expands the application prospect of hydrogel strain sensor in complex environments.

Keywords: hydrogel; strain sensor; self-healing; antifreeze; urea