http://pmse.scu.edu.cn

自修复柔性松香凝胶传感器的构建

张丽颖[1,2], 赵欣华[3], 郑 亚[3], 林海燕[1,2], 黄 彪[1], 卢麒麟[2,3]
(1. 福建农林大学 材料工程学院,福建 福州 350121; 2. 闽江学院 福建省功能纺织纤维及制品重点实验室,福建 福州 350108;
3. 福建恒捷实业有限公司,福建 福州 350500)

摘要:有机凝胶柔性传感器可以用于人体运动监测,反应灵敏稳定,但目前大多采用昂贵有机溶剂,制备方法涉及复杂的包埋、微胶囊等过程,成本高,技术复杂,黏附性能差,与人体直接接触存在安全风险,使用后难以降解,易造成环境负担。鉴于此,文中利用来源广泛、绿色环保的马来松香为基质,在咖啡酸作用下使天然小分子硫辛酸开环聚合,与马来松香形成交联网络,以无水乙醇为有机溶剂,"一锅法"构建了具有优异自愈合能力、自黏附性能、良好柔韧性和导电性能的松香凝胶传感器,在增强刚性松香柔韧性能的同时,赋予其新的功能,从而拓宽其在柔性生物电子、智能响应等领域的应用潜力。研究表明,松香凝胶的拉伸强度为 14.37 kPa,拉伸应变达到 110%,电导率为 1.31 mS/m,自愈合效率达到 99.13%,对木材的黏附力达到 1.2 MPa 以上,对人体关节运动具有灵敏的应变传感,显示出其作为柔性传感器用于实时运动监测、健康监测及可穿戴设备的应用潜力。

关键词:松香凝胶;柔性传感器;自修复;应变传感;运动监测
中图分类号:TQ427.2^{+}6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0125-10

传感器广泛应用于医用监测[1]、家用电器[2]、可穿戴带电子设备[3]等领域。灵敏度和灵活性是评价传感器的重要的两大因素[4],传统传感器具有对微小信号的捕捉能力差、难以有大程度形变的缺点,导致其在动态监测中的应用受到了限制[5],相比于传统传感器,柔性传感器因其强拉伸性、高灵敏度及生物相容性展现出独特的优势。凝胶因其具有拉伸性、自愈合和黏附性等特点,在医疗、电子、纺织和智能材料等领域有着广泛的应用前景[6],可用于柔性传感器、可拉伸电子皮肤等。

应变传感器在实际应用中面临的主要挑战之一是保持超高灵敏度和卓越的力学稳定性。有机凝胶已被用于开发传感器[7],其中有机溶剂的特性参与支持、改变和增强传感性能。与水凝胶中的水相反,有机溶剂在极性上具有更大的通用性[8],因此,有机凝胶可以装载具有检测或传感特性的有机小分子。可以通过快速和可逆的颜色变化来检测局部的力学刺激[9],并被用作可穿戴传感器,可对手腕或手指屈曲等小动作进行实时监测。Liu 等[10]通过将聚丙烯酰胺(PAAm)支架在有机电致变色材料(OECM)的二甲基亚砜溶液中溶胀获得 PAAm 有机凝胶,用于同时进行触觉感应和交互式变色,Sheng 等[11]开发了一种基于摩擦纳米发电机的有机凝胶/硅胶纤维双螺旋结构传感器,用于无动力、可缝合的植入式韧带应变监测。尽管如此,有机凝胶在柔性可穿戴传感器的应用中仍面临若干挑战。首先,由于有机凝胶主要由离子液体、萜品醇、DMF 等昂贵的有机溶剂构成[12],这使得有机凝胶的生产成本较高,且生物

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0226
收稿日期: 2024-11-27
基金项目: 福州市科技重大"揭榜挂帅"项目(2023-ZD-007); 国家自然科学基金(32301529); 福建省高校产学研联合创新项目(2025H6033); 闽江学院引进人才项目(MJY18010); 福建省发树慈善基金会资助研究专项(MFK24001)
通讯联系人: 卢麒麟, 主要从事生物质纤维功能材料研究, E-mail: qilinlu@mju.edu.cn

相容性差,限制了它们在多种实际应用中的普及。其次,有机凝胶较低的聚合物密度以及塑化有机溶剂的使用,导致它们对基材的黏附力较弱,在作为界面材料时,其界面相互作用力不足,这不仅降低了效率,还增加了使用成本。最终,该制备过程的复杂性导致产物的回收与再利用面临显著挑战。

为解决前述问题,如 Fig.1 所示,本文以松香和聚硫辛酸构成的网络结构为基体,同时引入咖啡酸以形成氢键促进交联,进而赋予凝胶一定的黏附力。通过添加无水氯化铁,赋予凝胶导电性。在有机溶剂的选择上,本文采用成本低廉且易于获取的无水乙醇。松香作为我国丰富的林化资源之一,其独特的三环菲结构中含有羧基和共轭双键,这些反应位点可以转化为多种衍生物。利用松香作为交联剂,不仅无毒、可降解,还具有低成本、高力学强度和环保等优势[13]。特别是松香中的羧基黏附性基团,为凝胶提供了优异的黏附性能。咖啡酸单元中的儿茶酚结构展现了其独特的黏附特性,其酚羟基和羧基官能团进一步增强了聚合物的黏膜黏附性。本文制备的可穿戴柔性传感器能够有效地将人体关节的动态输入信号转换为电信号。该传感器可以直接黏贴在信号输出部位,具有良好的拉伸性能、高转化灵敏度及自愈合能力,使用寿命长。此外,废旧的松香基传感器在加热条件下,可以作为黏附材料使用,实现了产品的高效回收。

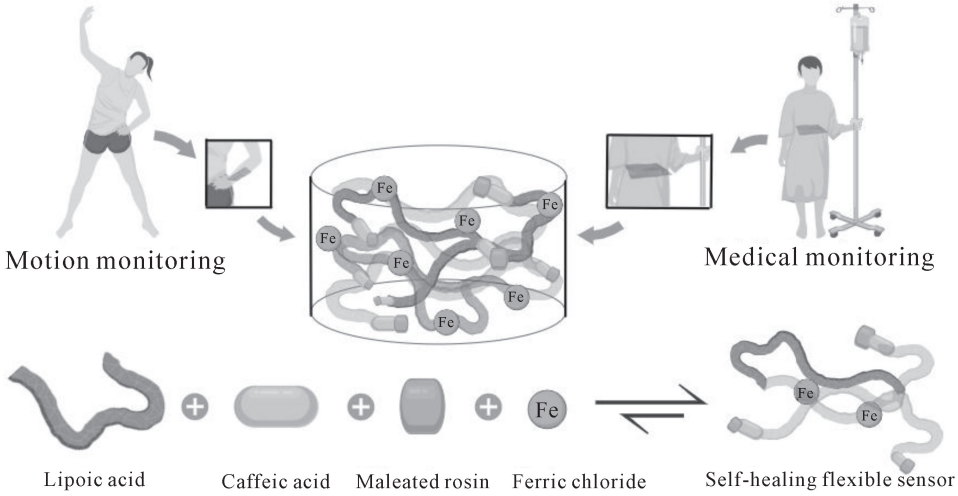


Fig. 1 Preparation and application of rosin gel

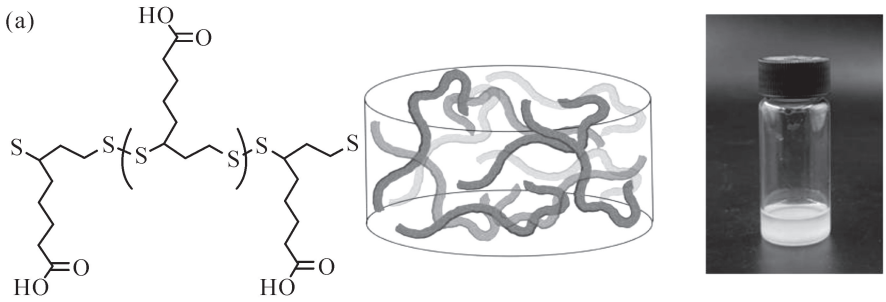
1 实验部分

1.1 主要原料

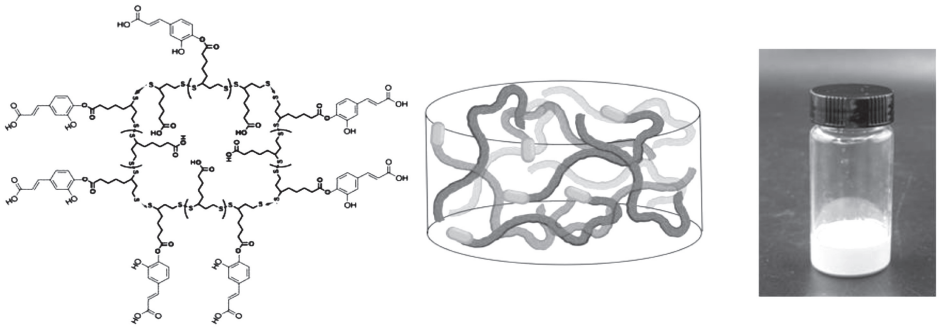
α-硫辛酸:分析纯,上海泰坦科技有限公司;马来松香:机械杂质含量≤ 0.06%,广西创跃化工有限公司;咖啡酸、无水乙醇和无水氯化铁:分析纯,国药集团化学试剂科技有限公司。

1.2 松香凝胶传感器的制备

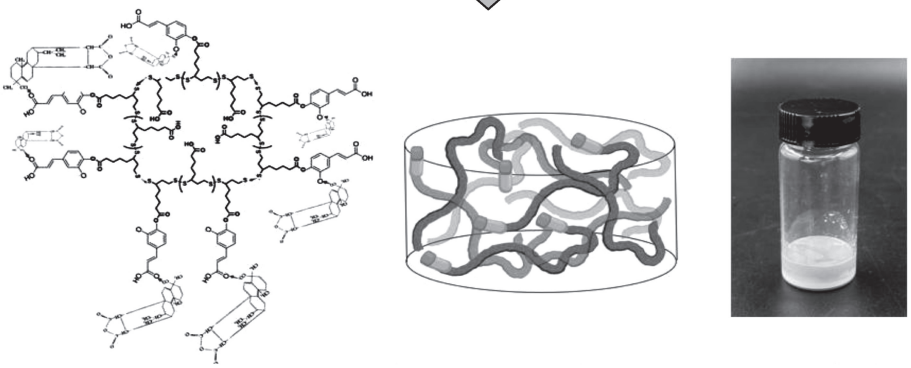
本文用硫辛酸、马来松香、咖啡酸和无水氯化铁 4 种组分“一锅法”构建松香凝胶传感器,溶剂为无水乙醇。将马来松香、硫辛酸、咖啡酸和无水氯化铁分别用无水乙醇溶解后混合均匀,其中马来松香粉末需 70 ℃溶解,另外 3 组分常温溶解即可(马来松香、硫辛酸、咖啡酸、无水氯化铁与无水乙醇的质量比分别为 1∶1,1∶1,1∶1 和 1∶2,马来松香、硫辛酸、咖啡酸和无水氯化铁的质量比为 1∶1∶1∶0.1)。以上 4 组分混合均匀后,100 ℃加热 7 h,常温放置 12 h,得到松香凝胶,其形成机理如 Fig.2(a)所示。将松香凝胶两端插入导电胶带并将其封装在硅橡胶膜(PDMS,ECOFLEX)中构建松香凝胶传感器,如 Fig.2(b)所示。



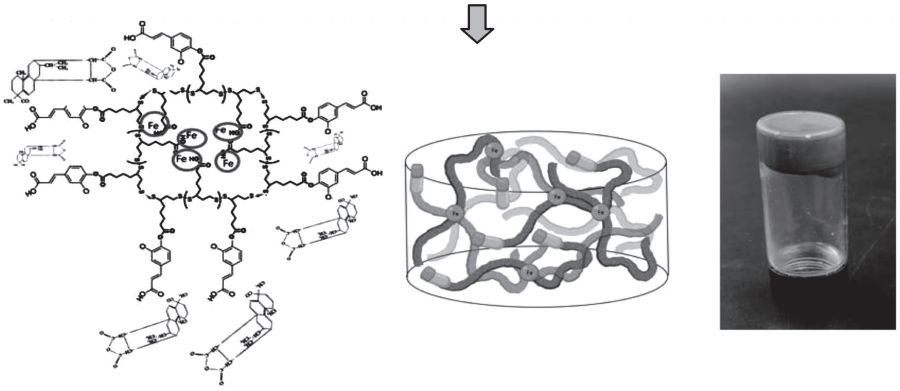
In the first step, three-dimensional polylipoic acid network is synthesized



Secondly, add caffeic acid to prevent lipoic acid depolymerization



The third step is to add Malay rosin to further strengthen the three-dimensional network structure



Finally, ferric chloride is added to make the gel electrically conductive

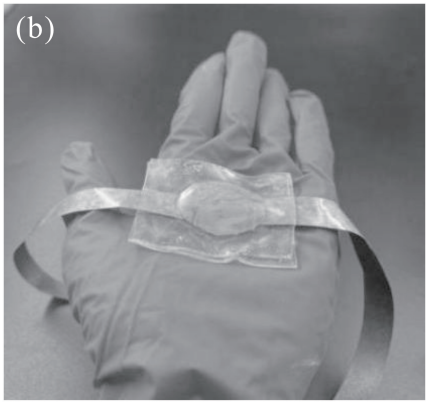


Fig. 2 (a) Formation mechanism of rosin gel; (b) encapsulated rosin gel sensor

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌分析:将冷冻干燥后的样品进行喷金处理,使用扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司 TM4000Plus 型)在加速电压 15 kV 下进行表面形貌分析。

1.3.2 化学结构分析:将冷冻干燥处理并研磨后得到的凝胶粉末采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,奥豪斯仪器(常州)有限公司 iS50 型)测定。设置扫描范围为 400~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次。

1.3.3 热性能分析:使用热重分析仪(德国林赛斯公司 TP209F3 型)进行热性能分析。氮气作为保护气体,气体流速为 20 mL/min,吹扫气速为 30 mL/min。样品的升温范围从 20 ℃逐渐升至 800 ℃,升温速率为 5 ℃/min。

1.3.4 力学性能测试:将裁剪成哑铃形的样品夹持在万能力学试验机(广东越联公司 Instron5967 型)上,设置拉伸速度为 100 mm/min,测试不同无水氯化铁含量(0.4 g,0.5 g,0.75 g 和 1 g)的拉伸性能。

自修复性能测试:将自修复后的样品和初始样品置于万能力学试验机(广东越联公司 Instron5967 型)上测试拉伸强度,通过试样拉伸强度之比计算自修复效率(η)

$$\eta=\frac{\varepsilon_{\text{healed}}}{\varepsilon_{\text{original}}} \tag{1}$$

式中:$\varepsilon_{\text{original}}$——初始样品的拉伸强度;$\varepsilon_{\text{healed}}$——修复样品的拉伸强度。

1.3.5 导电性能测试:将样品置于 TH2830 数字电桥(常州同惠电子股份有限公司 TH2830 型)上测量其电阻,并根据式(2)求出样品的电导率(σ)

$$\sigma=\frac{L}{RS} \tag{2}$$

式中:R,L 和 S——分别代表电阻(单位 kΩ)、长度(单位 m)和横截面积(单位 m^2)。

1.3.6 疏水性能测试:以棉织物为基底模拟松香凝胶传感器在使用过程中与人体衣物触碰的环境,在接触角测量仪(德国 Kruss GmbH DSA100 型)上测量接触角。

1.3.7 黏附性能测试:将 0.18 g 松香基有机凝胶涂抹到 1 mm 厚的 25 mm * 100 mm 的木板上,然后将 2 块小木板黏合在一起,如 Fig.3 所示,使用万能力学试验机(广东越联公司 Instron5967 型)进行测试。

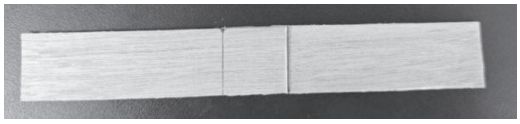


Fig. 3 Adhesion force test sample

1.3.8 传感性能测试:将组装好的松香凝胶传感器贴在膝关节、肘关节和手腕处,通过 TH2830 数字电桥中的实时电阻变化率与时间关系曲线反应松香凝胶传感器在多种应变条件下的电阻变化率。

2 结果与讨论

2.1 松香凝胶的形貌分析

由 Fig.4 观察发现,(a)样品(无 $FeCl_3$)表面光滑,整体成型性良好,观察前受压表面有所破碎,多数受压的部分已经完成了自愈合,说明不加 $FeCl_3$ 的凝胶成型性好且具有自愈合功能。观察(b)样品(有 $FeCl_3$)发现,凝胶表面有很多孔隙结构,该孔隙结构可以形成离子通道,使得凝胶具有优良的导电性,样

品表面较为光滑,证明 $FeCl_3$ 的加入不会影响凝胶的成型性。

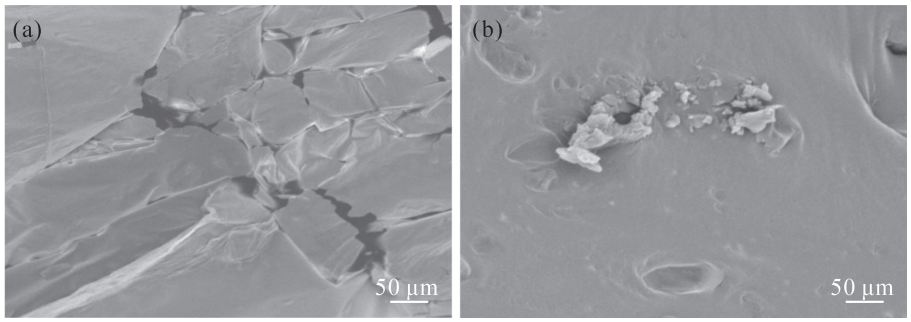


Fig. 4　SEM images of rosin gel (a) with and (b) without $FeCl_3$ addition

2.2　松香凝胶的结构分析

通过 Fig.5 可以发现,1700~1750 cm^{-1} 的区域代表马来松香和咖啡酸羧基中 C═O 的伸缩振动。马来松香中羰基的 C═O 伸缩振动峰和 CH═CH 的弯曲振动峰分别在 1276 cm^{-1} 和 1216 cm^{-1} 左右。1449 cm^{-1} 处为咖啡酸、马来松香的苯环骨架振动峰。在 3400 cm^{-1} 出现的宽峰为咖啡酸中酚羟基的伸缩振动峰。在 1640~1650 cm^{-1} 和较低波数出现的峰为马来松香中 C—O 和 C—C 伸缩振动峰。特别是,硫辛酸中,二硫键是 2 个硫原子之间的共价键,它在红外光谱中通常会表现为 1 个比较强的吸收峰。这个吸收峰出现在 500~600 cm^{-1} 的波数范围内,证明硫辛酸与马来松香在咖啡酸的作用下形成了交联网络。

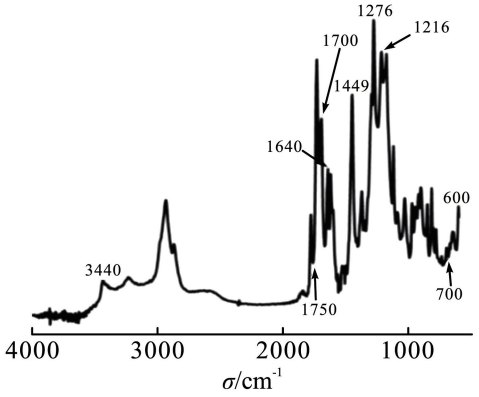


Fig. 5　Infrared spectrum of rosin gel

2.3　松香凝胶的热重分析

通过 Fig.6 松香凝胶的热降解 TGA 曲线可以得出,松香凝胶的热降解有 3 个阶段,100 ℃之前,是存在于凝胶中的无水乙醇蒸发引起的;100~200 ℃之间,松香凝胶的失重原因主要是和咖啡酸分子连接的马来松香分子的断裂;200~300 ℃之间,是和聚硫辛酸连接的咖啡酸分子侧链的断裂和金属离子配位键的断裂,聚硫辛酸分子失去咖啡酸分子的酯化作用,逐步不稳定,开始解聚;300~710 ℃之间,是聚硫辛酸分子的断裂,凝胶三维网络被破坏。这说明松香凝胶紧密的三维网络结构和特有的加固结构,增强了其内部的结构稳定性,从而其热稳定性得到提高。

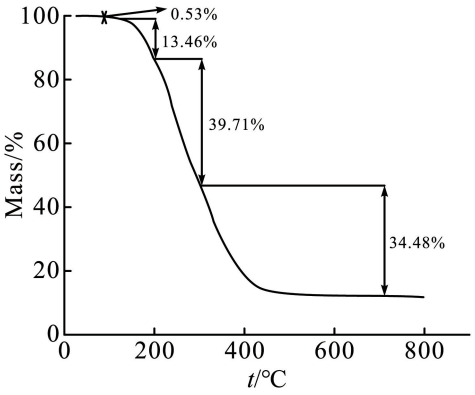


Fig. 6　TGA curve of rosin gel

2.4　松香凝胶的力学性能分析

通过应力-应变曲线图可以看出,无水氯化铁添加量为 0.75 g 的样品拉伸性能最好,其最大应力为 14.37 kPa,这是因为 Fe^{3+} 与硫辛酸的羧基之间形成了配位键交联,这会使得凝胶的力学性能提升,具有优异的柔韧性,如 Fig.7 所示,可以提起 50 g 的砝码,可以做成鱼的形状,也可以做成中国结。当添加的 Fe^{3+} 量不足时,无法形成充分的配位交联,所以凝胶的力学性质较差,但加入过多的 Fe^{3+},除了已经形成配位的 Fe^{3+},多余的 Fe^{3+} 会游离在外部,增大了聚硫辛酸分子链之间的间距,使得聚硫辛酸分子链之间的内聚能降低,进而减弱了凝胶的力学性能。

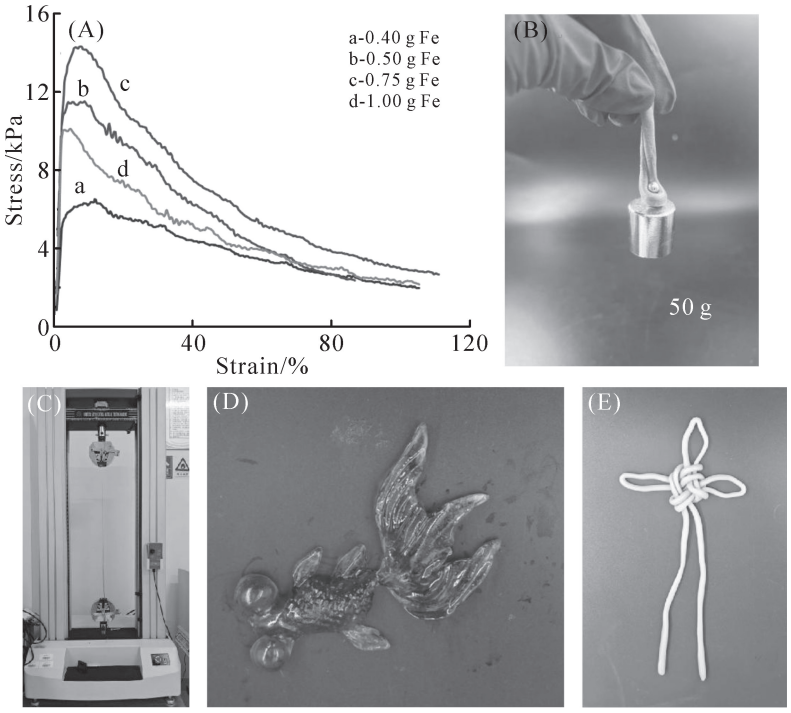


Fig. 7 Mechanical properties of rosin gel: (A) stress-strain curve; (B) weight-lifting diagram. (C) sample testing image; (D) sample molding image; (E) sample stretched into a "Chinese Knot"

2.5 松香凝胶的自修复性能分析

取 2 份相同的样品,将其中 1 份用棕色颜料染色,然后将 2 个样品拼接在一起,10 mim 后观察到,2 份样品已融合为一体,表明所构建的松香凝胶传感器具有自愈合功能,如 Fig.8 所示,SEM 观察表明,10 min 后断裂的凝胶缺口自行修复。

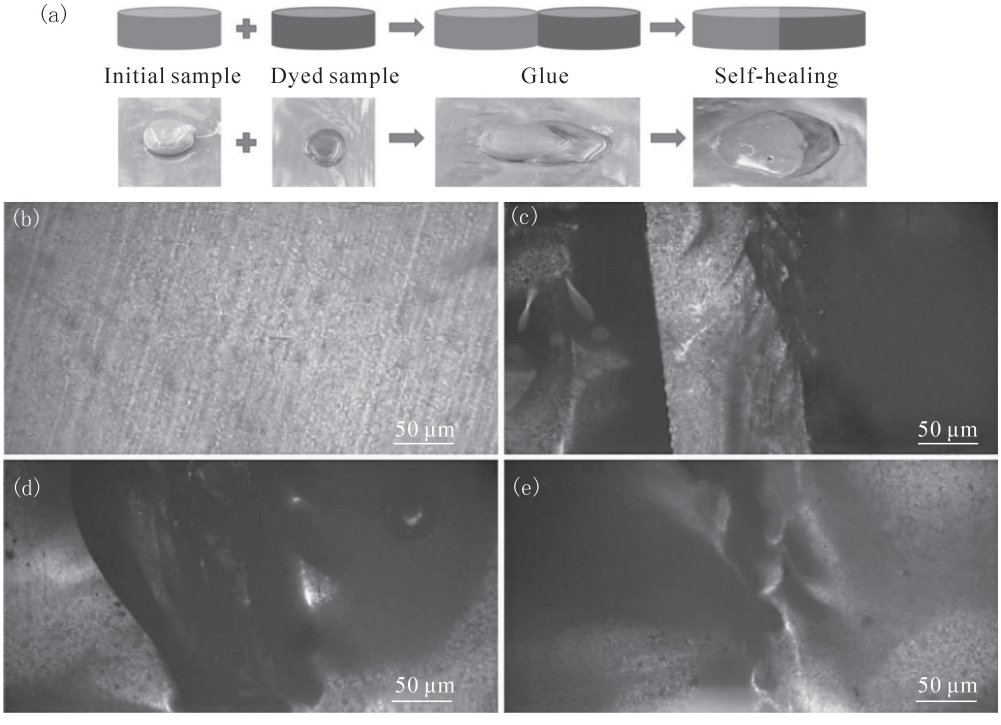


Fig. 8 Characterization of the macroscopic self-healing performance of rosin gel: (a) operational diagram; (b) initial sample; (c) sample after cutting; (d) sample after 5 min of healing; (e) sample after 10 min of healing

如 Fig.9 所示,分别将常温愈合 5 min 和 10 min 样品的拉伸强度和初始样品的拉伸强度比较,计算其自修复效率,5 min 修复样品的自修复效率为 85.40%,10 min 修复样品的自修复效率为 99.13%。这说明该松香凝胶中动态二硫键、非共价氢键及金属离子配位键在常温的自愈合功能良好,凝胶受到大变形后可以在短时间内自修复,力学性能不会过度破坏,该凝胶可以重复使用。

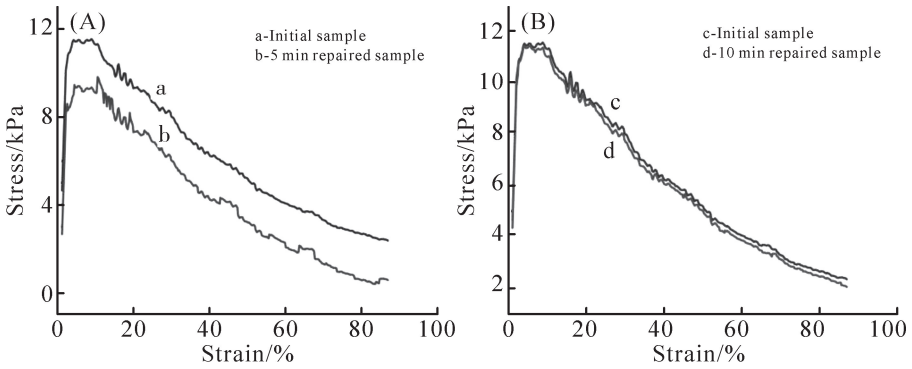


Fig. 9　Characterization of the mechanical self-healing performance of rosin gel: (A) stress-strain recovery curve after 5 min; (B) stress-strain recovery curve after 10 min

2.6　松香凝胶的导电性能分析

通过数字电桥测试样品 a,b,c 和 d 的电阻(其中硫辛酸、马来松香和咖啡酸添加量均为 5 g,无水氯化铁添加量为 0.4 g,0.5 g,0.75 g 和 1 g 的凝胶分别标号为 a,b,c 和 d),并测量其长度和横截面积,由此得出样品 a,b,c 和 d 的电导率,通过测试数据可以得出,无水氯化铁添加量为 0.5 g,硫辛酸、马来松香和咖啡酸都为 5 g 的松香凝胶的导电效果最好,电导率最高,适合用于柔性传感器的构建。

Tab. 1　Electrical conductivity of rosin gel with different amounts of anhydrous ferric chloride added

Flexible sensor sample	Length /mm	Diameter /mm	Cross-sectional area/mm^2	Resistance /kΩ	Conductivity /($mS·m^{-1}$)
Sample a	21.09	7.07	39.24	1305	0.41
Sample b	21.07	7.05	39.02	413	1.31
Sample c	21.08	7.07	39.24	565	0.95
Sample d	21.09	7.06	39.13	888	0.61

2.7　松香凝胶的黏附性能分析

由 Fig.10(A)可以看出,马来松香添加量为 5 g 时(此时硫辛酸、马来松香、咖啡酸和无水氯化铁的质量比为 1∶1∶1∶0.1),黏附力为 1.21933 MPa。这是因为马来松香的羧基(—COOH)可以与木板表面的极性基团(羟基、氨基等)形成氢键,使其更好地润湿和渗透被黏表面,增强黏附力。但过量会导致凝胶过于硬脆,不利于形成均匀的胶层和适应被黏表面的不规则性。由 Fig.10(B)可以看出,凝胶的黏附性能随着咖啡酸的添加量先上升后降低,这是因为适量的咖啡酸可以均匀分散在材料中,与基体材料相容性好,其分子中的酚羟基可以与材料表面或其他咖啡酸分子形成氢键,从而提高黏附性能。但是,过量的咖啡酸导致相容性变差,分散不均匀,形成聚集或相分离,从而降低黏附性能。

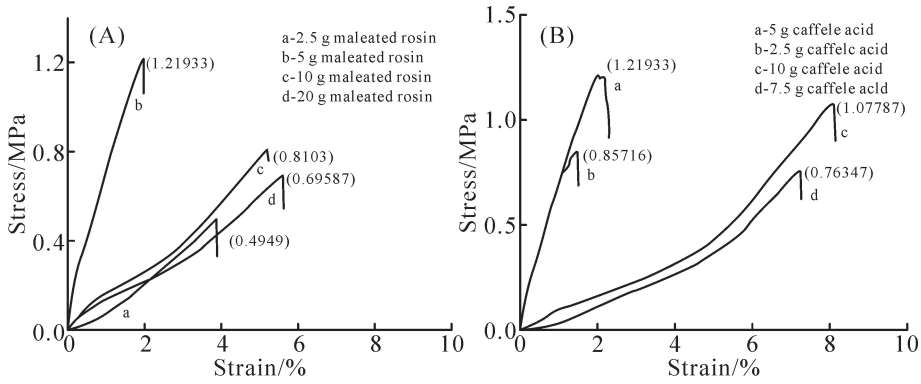


Fig. 10 （A）Adhesion performance with different contents of maleic rosin;（B）adhesion performance with different contents of caffeic acid

2.8 松香凝胶的疏水性能分析

疏水性对于可穿戴柔性传感器的性能和使用寿命至关重要,它有助于提高传感器的稳定性、准确性和舒适性,使其适应各种环境和应用场景。由 Fig.11 可以看出,涂覆凝胶的棉织物接触角为 114.9°,未涂覆凝胶的棉织物接触角为 66.7°,说明该松香凝胶具有疏水性能,可以减少汗液对传感器性能的影响,提高穿戴者的舒适性,避免因环境潮湿引起皮肤不适。

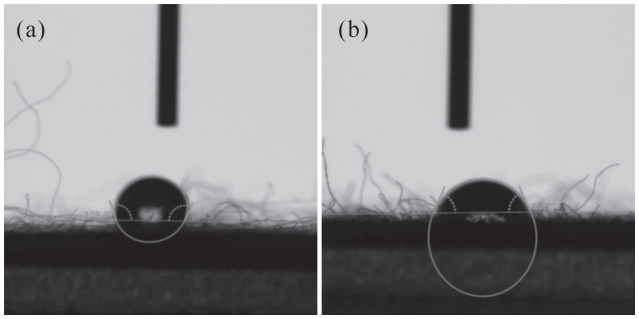
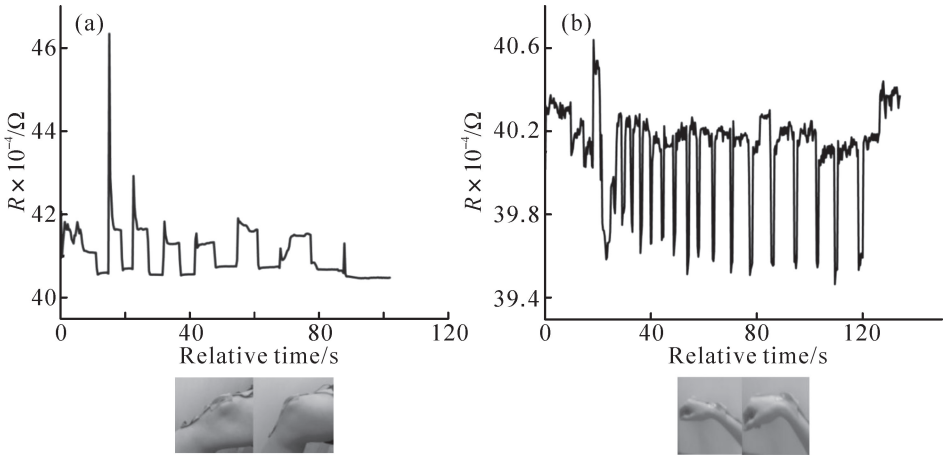


Fig. 11 Contact angle test of rosin gel:（a）contact angle diagram of gel-coated cotton fabric;（b）contact angle diagram of uncoated cotton fabric

2.9 松香凝胶的传感性能分析

由 Fig.12 可以看出,该柔性松香凝胶传感器紧贴于人体的膝关节、肘关节及手腕关节时,会随着关节弯曲角度、弯曲变化速度的改变而改变,这说明该传感器表现出优良的传感性能,传感信号灵敏而稳定,运行原理是敏感元件与外界环境的相互作用,因为其在传感过程中具有高度的敏感性和稳定性,所以可用于智能服装设计、运动监测和健康监测等领域,用于人体可穿戴柔性传感器[14]。



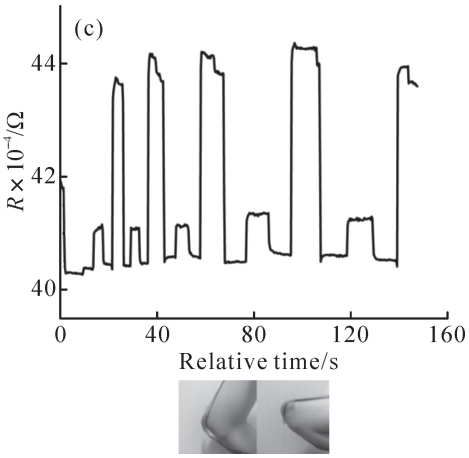


Fig. 12　Characterization of the sensing performance of rosin gel: (a) knee joint sensing diagram; (b) wrist sensing diagram; (c) elbow joint sensing diagram

3　结论

本文提出了一种制备柔性传感器的新方法,解决了有机凝胶柔性传感器面临的成本高、生物相容性差和制备复杂等技术难题。所构建的传感器拉伸强度为 14.37 kPa,电导率为 1.31 mS/m,10 min 自愈合效率达到 99.13%,对木材的黏附力达到 1.2 MPa,具有优异的柔韧性、导电性能和自愈合能力,可用于人体运动监测和可穿戴设备;同时,该方法拓宽了松香等天然资源在柔性生物电子和智能响应等领域的应用潜力,废旧传感器的回收再利用也符合可持续发展的理念,为该领域的研究提供了新的思路和方法。

参考文献:

[1] Cui X, Luo Z M, Guo M, *et al*. A new multi-identification system based on a poly(l-cysteine) sensor for simultaneous detection of multiple steroid hormones in serum[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140812.

[2] Wei Y L, Bing Y L, Yun C H, *et al*. IoTtalk-RC: sensors as universal remote control for aftermarket home appliances[J]. IEEE Internet of Things Journal, 2017, 4: 1104-1112.

[3] Seok W L, Sanghyun J, Ju S O. Wearable sensors based on colloidal nanocrystals[J]. Nano Convergence, 2019, 6: 10.

[4] Wang Z Y, Ma Z T, Sun J Y, *et al*. Recent advances in natural functional biopolymers and their applications of electronic skins and flexible strain sensors[J]. Polymers, 2021, 13: 813-813.

[5] Liu F L, Li T, Lai T Q, *et al*. Recent advances in self-powered tactile sensing for wearable electronics[J]. Materials, 2024, 17: 2493.

[6] Shahzad I, Farid A, Hai X. Responsive-DNA hydrogel based intelligent materials: preparation and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 130384.

[7] Kim Y, Chang Y J. Fabrication of a fluorescent sensor byorganogelation: CdSe/ZnS quantum dots embedded molecularly imprinted organogel nanofibers[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2016, 234: 122-129.

[8] Pawan K, Amrita G, Amilan D J. Chemical sensors for water detection in organic solvents and their applications[J]. ChemistrySelect, 2021, 6: 820-842.

[9] Sun Y J, Shi F, Wang B, *et al*. Large-scale synthesis of hierarchical porous MOF particles via a gelation process for high areal capacitance supercapacitors[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 1691.

[10] Liu Y F, Liu Q, Long J F, *et al*. Bioinspired color-changeable organogel tactile sensor with excellent overall performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 49866-49875.

[11] Sheng F F, Zhang B, Zhang Y H, *et al*. Ultrastretchable organogel/silicone fiber-helical sensors for self-powered implantable ligament strain monitoring[J]. ACS Nano, 2022, 16: 10958-10967.

[12] Zeng L P, Lin X X, Li P, *et al*. Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106417.

[13] Zeng K, Lin X, Li P, *et al*. Application progress of rosin in food packaging: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280: 135900.

[14] 董洞锟, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 柔性相变复合材料及其应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 179-190.
Dong J K, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Research progress on flexible phase-change composite materials and their applications[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 179-190.

Construction of Self-Healing Flexible Rosin Gel Sensors

Liying Zhang[1,2], Xinhua Zhao[3], Ya Zheng[3], Haiyan Lin[1,2], Biao Huang[1], Qilin Lu[2,3]

(*1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350121, China; 2. Fujian Key Laboratory of Functional Textile Fibers and Products, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 3. Fujian Highjet Group Co., Ltd., Fuzhou 350500, China*)

ABSTRACT: Organogel-based flexible sensors have demonstrated significant potential for monitoring human motion due to their sensitive and stable responses. However, the prevalent use of costly organic solvents and complex preparation methods, including embedding and microencapsulation processes, have led to high cost, technical complexity, poor adhesion, safety risks associated with direct human contact, and environmental burdens due to their non-degradability. In response to these challenges, this study has harnessed the widely available and environmentally benign maleopimaric acid as matrix, facilitating the ring-opening polymerization of the natural small molecule lipoic acid under the action of caffeic acid. This interaction results in the formation of cross-linked network, utilizing anhydrous ethanol as organic solvent, and employing a one-pot method to fabricate a rosin gel sensor with exceptional self-healing capabilities, inherent self-adhesive properties, favorable flexibility, and conductive performance. This approach not only enhances the flexibility of the rigid rosin but also endows it with new functionalities, thereby expanding its potential applications in the realms of flexible bioelectronics and intelligent responsiveness. The results indicate that the rosin gel possesses a tensile strength of 14.37 kPa, a tensile strain reaching 110%, a conductivity of 1.31 mS/m, a self-healing efficiency of 99.13%, and an adhesive force to wood exceeding 1.2 MPa. Moreover, it exhibits sensitive strain sensing capabilities for human joint movements, signifying its potential as flexible sensor for real-time motion monitoring, health monitoring, and wearable devices.

Keywords: rosin gel; flexible sensor; self-healing; strain sensing; motion monitoring