http://pmse.scu.edu.cn

可自修复纤维素基水凝胶的制备及在可穿戴式传感中的应用

胡大龙[1], 季 濛[2], 罗阳林[3], 陈珍明[1,2]

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室 广西碳酸钙产业科技成果转化中试研究基地 贺州学院材料与化学工程学院, 广西 贺州 542800;
3. 广西利升石业有限公司, 广西 贺州 542800)

摘要:近年来,随着水凝胶在柔性可穿戴电子设备中的广泛应用,由贻贝启发的水凝胶制备方法得到了越来越多的关注,但是如何在此方法的基础之上,简单高效地制备同时具有优异的力学性能、传感性能、自修复性能及溶胀稳定性能的水凝胶仍然是个挑战。文中基于聚合物分子链间的化学及物理作用,以聚丙烯酸(PAA)以及单宁酸包覆的纳米纤维素(TA@CNF)为水凝胶基底材料,通过在水凝胶前驱体溶液中加入乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)制备了 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶。结果表明,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶的最大拉伸强度为 0.11 MPa,并具有优异的自修复性能;Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶在 0~300%的拉伸应变范围内灵敏度达到 5.27,可用于监测人体部位的运动信息;更重要的是,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶在 5~9 的 pH 范围内表现出了较好的溶胀稳定性,可以应对日常生活中的复杂环境。因此,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 在柔性可穿戴传感器领域具有广阔的应用前景。

关键词:水凝胶;传感器;溶胀性能;自修复性能
中图分类号:TQ427.2+6 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)01-0018-12

水凝胶是以水为分散介质、具有网状交联结构的交联聚合物,可通过高分子交联网络设计调控赋予其优秀的导电性、延展性与生物相容性,使其适用于可穿戴电子设备[1]。自修复水凝胶能够在受到损坏时自发恢复其结构和功能,具有更高的安全性、可靠性和耐用性。而在水凝胶的设计中,高强度和自修复性能往往需要做出取舍[2]。因此,如何制备出具有强韧的力学性能以及较好的自修复性能的水凝胶是一个挑战。

纤维素纳米纤维(CNF)具有良好的生物相容性、优异的力学强度和可再生性,可以通过表面丰富的羟基固定于聚合物网络中,基于界面作用有效提升水凝胶的结构稳定性[3]。周宏伟等[4]通过引入 CNF 将聚丙烯酸-甲基丙烯酸硬脂酸纳米复合水凝胶的最大拉伸应力由初始的 53 kPa 增加至 101 kPa。此外,CNF 具有的丰富改性空间,为构建功能性水凝胶提供了可能[3]。

近年来,由贻贝启发的多酚与金属离子的动态氧化还原实现水凝胶快速凝胶化的策略被越来越多的报道[5]。单宁酸(TA)是一种低成本并具备生物相容性的植物多酚,具有丰富的邻苯二酚基团,可以基于界面氢键作用牢固地黏附在 CNF 表面[6]。TA 易与 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 等离子配位并发生氧化还原反应,生成具有氧化还原活性的半醌/醌基结构、Fe^{2+} 和 Cu^{+},在过硫酸铵等引发剂作用下,Fe^{2+} 和 Cu^{+} 等再氧化为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+},半醌基团转化为邻苯二酚基团,进入新一轮的氧化还原反应,从而大大加快聚合反应速率,降低反应能耗[7]。同时,TA 的邻苯二酚基团

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555. 2026. 0009
收稿日期: 2025-01-26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52263005, 52463004); 广西科技基地和人才专项(桂科 D23023008); 广西重点研发计划项目(桂科 AB23049003)
通讯联系人: 陈珍明, 主要从事高性能聚合物基复合材料研究, E-mail: 201500014@hzxy.edu.cn

还能赋予水凝胶优秀的自修复性能[8]。张素风等[9]利用单宁酸包裹的纳米纤维素制得了一种全生物质基水凝胶,该水凝胶表现出良好的自愈能力(6 h 后自修复效率超过 90%)与灵敏度(GF=3.97),可用于监测人体运动。然而此方法制备的水凝胶主导交联作用的是离子交联,在溶胀过程中随着金属离子扩散至水凝胶体系之外,其交联效果逐渐降低,甚至分散在水中[10],使用前景受限。

本文基于贻贝仿生原理,通过 TA-Fe^{3+}催化聚合体系在聚丙烯酸(PAA)分子链中引入三乙氧基硅烷,构建了具有双重交联机制的纤维素纳米纤维基导电水凝胶。通过疏水基团限制分子链的相对运动,三乙氧基硅烷缩聚强化网络交联密度,在维持离子传输稳定性的同时显著提升溶胀稳定性与力学性能。研究表明,动态交联网络通过能量耗散机制实现力学性能的提升(拉伸强度达 0.11 MPa),邻苯二酚基团介导的共价/非共价协同作用赋予材料自修复特性(拉伸应变恢复率达 90%)与应变传感功能(GF=5.27)。该水凝胶在宽 pH 范围内能保持溶胀稳定性,其硅氧烷网络结构为开发环境耐受型柔性电子器件提供了新型仿生构建策略。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

氯化铁($FeCl_3$)、单宁酸、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、硫酸铵(APS)、丙烯酸(AA):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;纤维素纳米纤维:南京辉康生物科技有限公司。试剂在使用前未经纯化处理,实验用水均为去离子水。

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7610F,日本电子株式公社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Spectrum Two,美国珀金埃尔默股份有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS):ESCALAB250Xi,美国赛默飞世尔科技公司;热重分析仪:TGA4000,美国珀金埃尔默股份有限公司;旋转流变仪:MCR301,奥地利安东帕有限公司;万能试验机:3336730KN,美国英斯特朗公司;数字源表:Keithley2400,美达克数据科技有限公司。

1.2　样品制备

首先在烧杯中将 7.5 mL 质量分数 6% 的纤维素纳米纤维悬浮液分散于 52.5 mL 蒸馏水,再加入 3 mL 质量分数 1% 的单宁酸溶液,在室温条件下搅拌均匀。随后向单宁酸-纤维素纳米纤维悬浮液(TA@CNF)中边搅拌边逐滴加入 37 mL 质量分数 1% 的氯化铁溶液,以 300 W 功率超声 10 min,得到预处理的铁离子-单宁酸-纤维素纳米纤维悬浮液(Fe^{3+}/TA@CNF)。然后将乙烯基三乙氧基硅烷与 3 g 丙烯酸于烧杯中混合均匀,加入去离子水配置为 4 mL 的溶液,加入 10 mL Fe^{3+}/TA@CNF 悬浮液,在冰水浴中边搅拌边滴加 1 mL 20 mg/mL 的 APS 溶液。

将上述溶液倒入直径 5 cm、厚度 5 mm 的聚四氟乙烯培养皿。反应在室温进行,在 1 min 内形成 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_X$ 水凝胶。其中 x 为 VTES 在 AA 中的质量分数,分别为 3%,6% 和 10%。作为对比,保持其他条件相同,不添加 VTES 的水凝胶命名为 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA,样品名称如 Tab.1 所示。

Tab. 1　Samples with different VTES mass fractions

Sample name	w(VTES)/%
Fe^{3+}/TA@CNF-PAA	0
Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$	3
Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_6$	6
Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$	10

1.3　测试与表征

1.3.1　*化学结构分析*:采用傅里叶变换红外光谱仪对冻干处理后的水凝胶薄膜进行分析,用于表征化学结构。光谱波数变化范围是 500~4000 cm^{-1},扫描积累量为 16。

1.3.2　*形貌表征*:采用场发射扫描电子显微镜,将冻干水凝胶样品液氮脆断后,经过 80 s,30 mV 喷金处理后,观察水凝胶的表面及断面形貌。使用 X 射线能量色散谱仪(EDS)分析样品元素分布。

1.3.3　*热重分析*:将冻干后的水凝胶粉末称取 5~10 mg,氮气流速设定为 50 mL/min,在 25~800 ℃之间,以 20 ℃/min 的升温速率对水凝胶进行加热,用失重速率来表征水凝胶的耐热性。

1.3.4　*溶胀率分析*:将水凝胶样品(直径 5 cm,高 5

mm)在-40 ℃冷冻干燥 48 h 至恒量。然后称量冻干水凝胶初始质量并记录为 m_0,然后在 25 ℃浸泡到 50 mL,pH=7 的去离子水中。每隔 1 h 取出溶胀的样品,再次称量并记录为 m_1。重复实验过程,直到水凝胶达到恒定质量。根据式(1)得到水凝胶的溶胀率

$$SR=\frac{m_1-m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中:SR——水凝胶溶胀率,%;m_0——冻干水凝胶初始质量;m_1——水凝胶的实时质量。

1.3.5 流变性能分析:将湿态水凝胶样品制成直径 2 cm,厚 2 mm 的圆柱体,使用旋转流变仪,测试温度为 25 ℃,频率范围为 0.01~100 Hz,测量水凝胶的储能模量与损耗模量。

1.3.6 力学性能分析:用万能测试机对未干燥的水凝胶进行力学、黏附性及自修复性能测试。实验温度为室温,力学测试样条为中部长 20 mm,宽 5 mm,厚 2 mm 的哑铃型样条,拉伸速率为 100 mm/min。韧性由应力-应变曲线下方面积积分所得,弹性模量由应力应变曲线斜率所得。

1.3.7 自修复性能分析:通过数字源表进行测试。将水凝胶切断后重新接触,测量修复前后水凝胶的电阻变化。

1.3.8 传感性能分析:由数字源表与万能测试仪共同测得。将样品制成中部长 20 mm,宽 5 mm,厚 2 mm 的哑铃型样条,样品两端连接数字源表的电极,在恒定 5 V 的输出电压下,测量水凝胶附着于人体表面在人体运动时的实时电阻变化。灵敏度的计算公式如式(2)所示

$$GF=\frac{(R-R_0)/R_0}{\varepsilon} \tag{2}$$

式中:R——实时电阻,Ω;R_0——初始电阻,Ω;ε——拉伸应变。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形成机理

如 Fig.1 所示,CNF 和 TA 水溶液在常温搅拌时,TA 分子会由于氢键等相互作用包裹于 CNF 表面[11]。加入的 Fe^{3+} 会由于配位作用与 CNF 表面的 TA 结合形成 Fe^{3+}/TA@CNF。在加入 AA 与 VTES 后,酸性环境中部分 VTES 与 CNF 及其余 VTES 发生了水解缩聚,随后加入的 APS 引发了多酚结构与金属离子之间的动态氧化还原过程,催化了 AA 与 VTES 的聚合反应,制备出 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES。

2.2 水凝胶的化学结构分析

利用 FT-IR 及 XPS 对水凝胶的内部结构进行表征,结果如 Fig.2 与 Fig.3 所示。Fig.3(a)和 Fig.3(b)

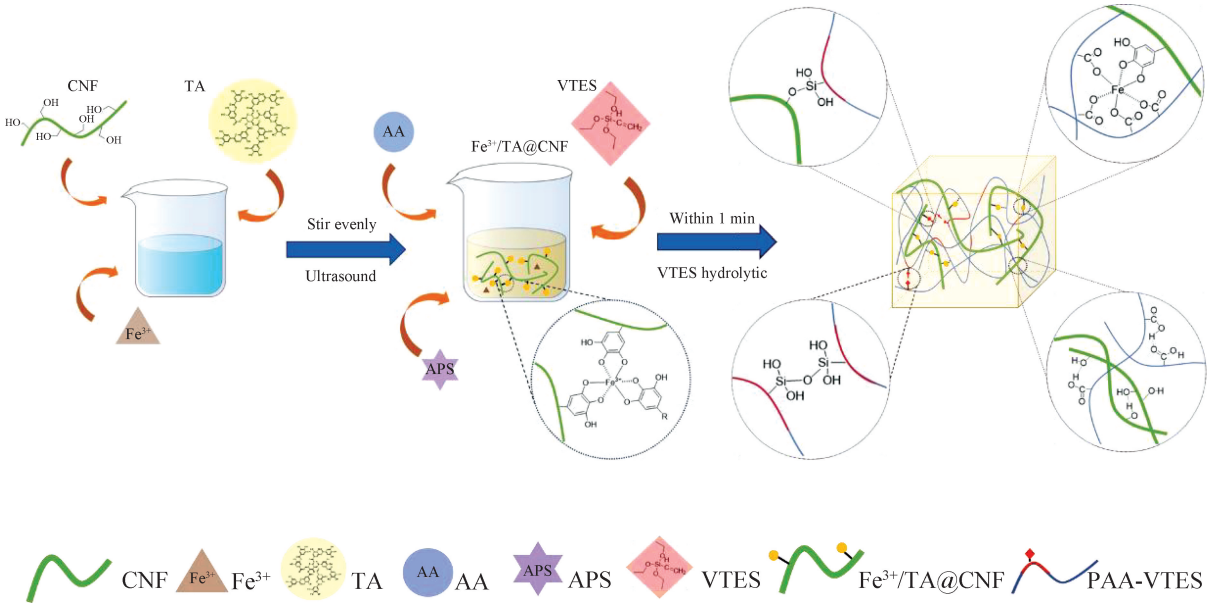


Fig. 1 Schematic diagram of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES hydrogel synthesized by one-pot method

显示,和 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶相比,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶在 102.7 eV 和 1053 eV 处出现了较大的峰值,对应着 Si 2p 与 Si 2s[12];在 Fig.2 的红外图谱中,位于 2938 cm^{-1} 和 2857 cm^{-1} 的峰值来自于 CH_2 和 CH_3 伸缩振动;1258 cm^{-1} 对应的是 CH_3—Si—CH_3 对称弯曲振动;1072 cm^{-1} 和 1021 cm^{-1} 所对应的是 Si—O 伸缩振动;800 cm^{-1} 对应 Si—C 伸缩振动,这些峰值的出现说明 VTES 成功嵌入到 PAA 分子链中,形成了 PAA-VTES 嵌段共聚物[13]。如 Fig.3(c)XPS 光谱拟合结果所示,C 1s 的 XPS 光谱显示出与 C—Si (283.5 eV)和 —COO (288.7 eV)对应的结合能特征峰,表明水凝胶内形成了嵌有三乙氧基硅烷基团的聚丙烯酸网络[14]。除此之外,Fig.2 所示的位于 1105 cm^{-1} 的峰值对应的是 Si—O—Si 非对称伸缩振动峰,相较于 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 在此位置拥有更明显的峰值,与 Fig.3(d)对水凝胶 Si 2p 拟合结果中显示出的 Si—O—Si (101.95 eV)结合能特征峰相对应,且拟合结果显示,在 101.95 eV 出现 C—Si 结合能特征峰,说明水凝胶内部存在 PAA-VTES 分子链间的缩聚和 PAA-VTES 与 CNF 分子链间的缩聚行为。

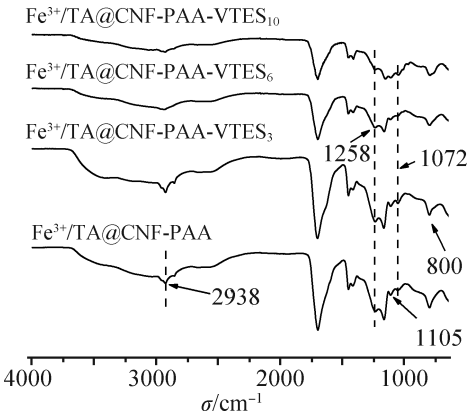


Fig. 2　FT-IR spectra of different hydrogels

2.3　水凝胶的微观形貌分析

为观察水凝胶的微观结构,将水凝胶冷冻干燥后进行 SEM 观察。Fig.4(a)和 Fig.4(b) 显示出,没有添加 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶孔隙数量相对 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 较多,但是孔隙直

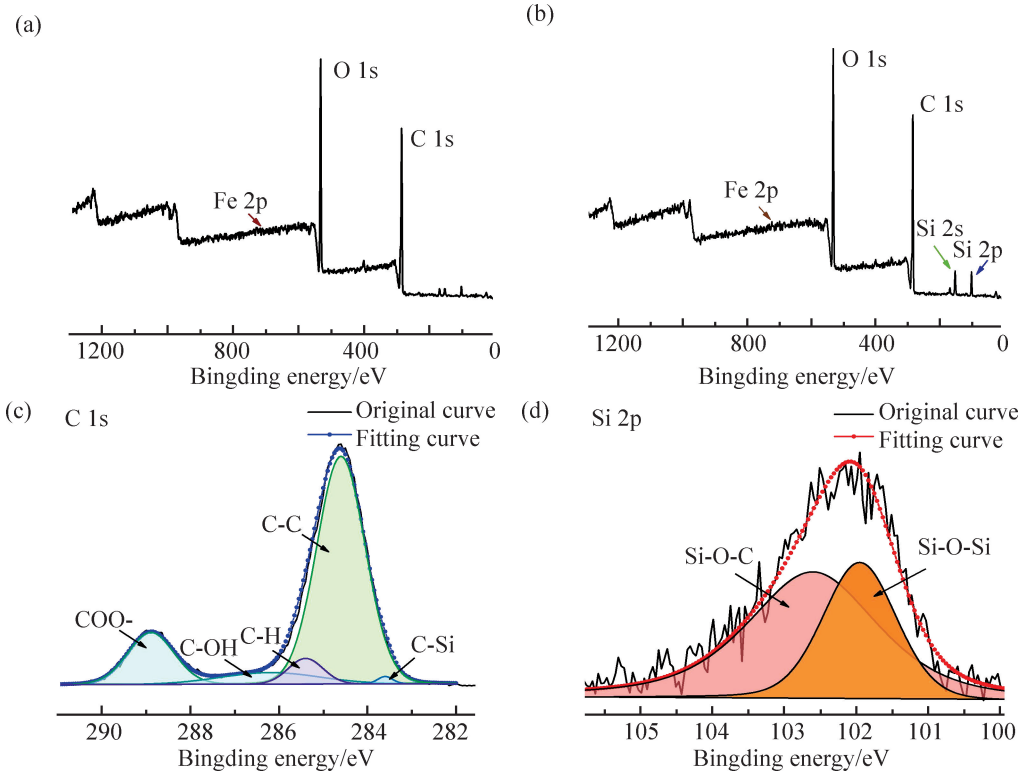


Fig. 3　XPS spectra of different hydrogels:(a) XPS spectra of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA; (b) XPS spectra of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES; (c) C 1s narrow spectrum of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES; (d) Si 2p narrow spectrum of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES

径较小,且孔隙边缘更厚。对比 Fig.4(c)和 Fig.4(d),Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 的截面相较于 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 更厚,孔隙分布更不均匀,这是因为 VTES 使得水凝胶网络中部分分子链具有疏水的特性,减少了干燥过程中水分流失导致亲水分子链相互接触的可能,从而得到更高孔隙率的三维网络结构。冻干水凝胶 BET 测试结果显示(Fig.4(e)),VETS 的加入可以增大吸附总孔体积及吸附平均孔径,支持了上述说法。Fig.5(a)和 Fig.5(b) EDS 测试结果表明,硅元素在 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 的表面与水凝胶内部均匀分布,说明乙烯基三乙氧基硅烷均匀地嵌入了聚丙烯酸分子链之中。

2.4 水凝胶的热重分析

进行热重(TGA)分析以评估水凝胶的热稳定性。Fig.6 为含有不同 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶 TGA 曲线,其过程主要分为 3 个阶段。第 1 阶段发生在 120~200 ℃之间,为初始质量损失阶段。这一阶段的质量损失较小,归因于水凝胶中水的损失,质量损失速率较慢。第 2 阶段发生在 200~330 ℃之间,这一阶段归因于侧链和纤维素链的分解,此阶段的质量损失速率明显高于第 1 阶段。第 3 阶段发生在 330~500 ℃之间,对应于聚合物主链的降解,质量损失速率达到最大[14]。600 ℃以后未添加 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶继续分解,而添

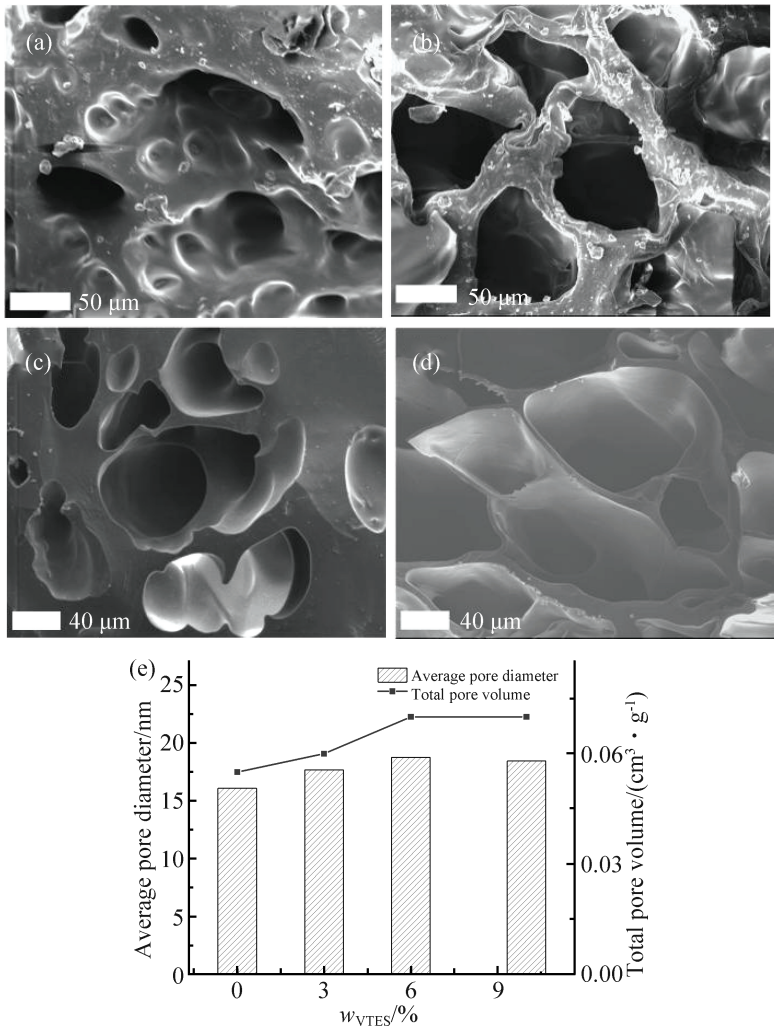


Fig. 4 SEM image of different hydrogel: (a) the surface of freeze-dried Fe^{3+}/TA@CNF-PAA; (b) the surface of freeze-dried Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES; (c) the cross section of freeze-dried Fe^{3+}/TA@CNF-PAA after brittle fracture with liquid nitrogen; (d) the cross section of freeze-dried Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES after brittle fracture with liquid nitrogen; (e) the BET test of different hydrogels

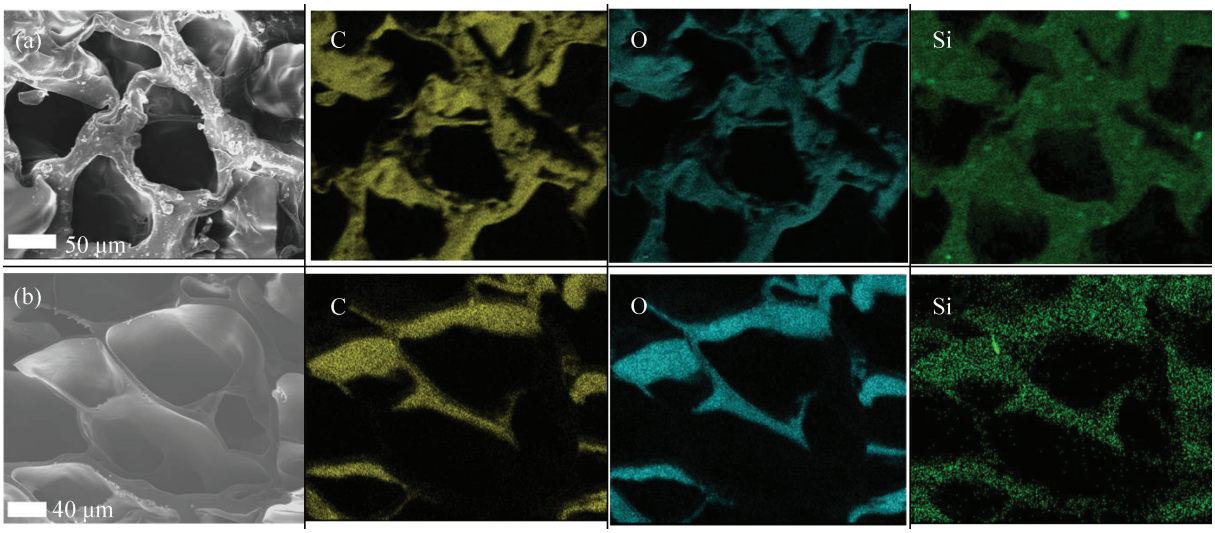


Fig. 5　EDS diagram of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES: (a) distribution of C, O and Si on the surface of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES; (b) distribution of C, O and Si on the surface cross section of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES

加 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶的质量趋于恒定,由于 PAA-VTES 分子链此阶段分解产物为 SiO_2,因此,水凝胶热分解后的残余质量随 VTES 含量的增加而提高。总的来说,热重分析表明,VTES 加入后,水凝胶热分解温度升高,热稳定性提高。这归因于 PAA-VTES 分子链上的疏水段的纠缠作用阻碍了分子链热运动,同时 PAA-VTES 分别与 CNF 和其他 PAA-VTES 分子链间产生的 C—O—Si 与 Si—O—Si 提高了水凝胶的交联程度,使水凝胶的耐热性提高。

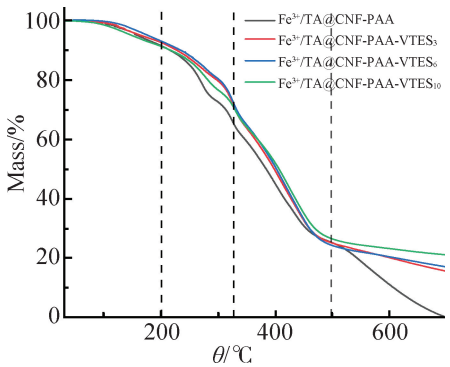


Fig. 6　TGA curves of different hydrogels

2.5　水凝胶的溶胀性能分析

水凝胶的抗溶胀特性是其在可穿戴电子设备应用中的重要属性,它可以防止水凝胶因吸收液体(如汗液、生活用水)而膨胀,从而影响传感效果。对于离子交联主导的贻贝启发方法制得的水凝胶,能否在水中保持长期的溶胀稳定性对其应用具有十分重要的意义。Fig.7(a)为室温时不同质量分数的 VTES 对 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶溶胀性能的影响。可以看出,随着 VTES 质量分数增加,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶表现出越来越低的溶胀率,即 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$ 水凝胶抗溶胀性能更佳。这是因为 VTES 所构成的疏水分子链段的纠缠作用可以很好地阻碍分子链的运动,并一定程度阻止水分子进入水凝胶网络结构,同时 PAA-VTES 分子链上部分三乙氧基硅烷基团缩合产生的 Si—O—Si 提高了交联程度,这些可以显著降低水凝胶的溶胀行为。Fig.7(b)展示了未加入 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶在 pH=5 的环境中溶胀的第 1 个小时开始分解在溶液中,至 4 h 后完全消散的过程;Fig.7(a)中,在 pH=7 和 pH=9 的环境中分别在 12 h 和 7 h 时,未加入 VTES 的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 水凝胶出现了部分溶解的现象,而 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 在 3 种 pH 环境中均表现出了稳定的溶胀稳定性能。由此可知,VTES 的加入使水凝胶获得了更加优秀的溶胀稳定性。

2.6　水凝胶的流变性能分析

水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')反应了水凝胶的交联程度。Fig.8(a)和 Fig.8(b)所示的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 流变曲线符合传统水凝

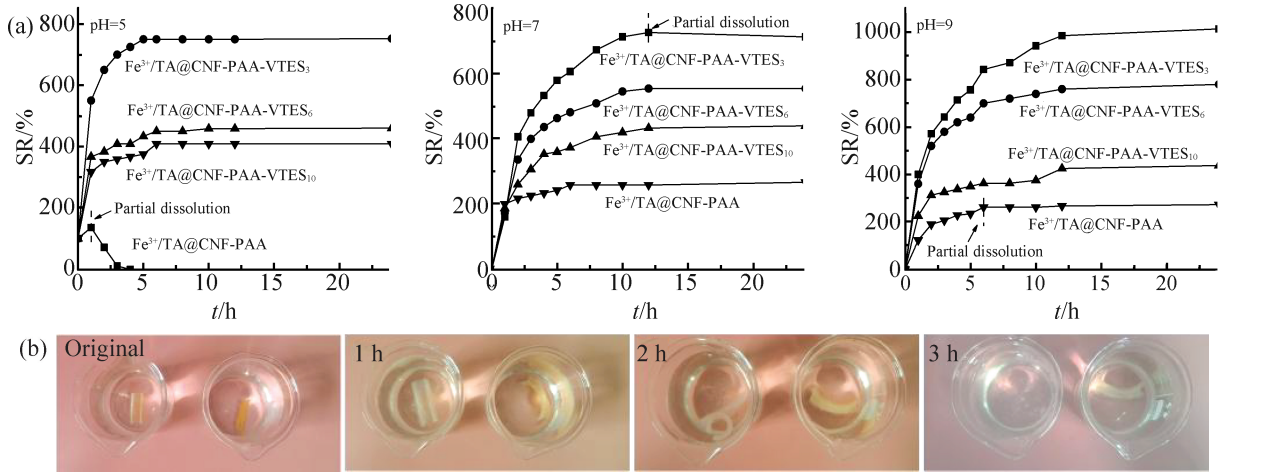


Fig. 7 Swelling properties of different hydrogels: (a) swelling curves of different hydrogels at pH = 5, 7 and 9; (b) swelling process of Fe^{3+}/TA @CNF-PAA (left) and Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$ (right) in the environment of pH = 5

胶的典型特征。在 0~10 Hz 的低频下,G''明显小于 G',水凝胶表现出准液体行为,G' 占主导地位。相反,在 10~100 Hz 的高频下,G''逐渐接近 G',水凝胶表现出凝胶态。随着 VTES 质量分数由 0% 提升到 10%,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶的 G' 和 G'' 都呈现增加的趋势,说明随着 VTES 含量增加,分子链间的 Si—O—Si 使水凝胶分子链网络的交联程度增加。

2.7 水凝胶的力学性能分析

水凝胶的力学性能是影响其在可穿戴电子设备中应用的关键因素,优秀的力学性能可以使水凝胶适用于更多的应用场景。如 Fig.9(A)所示,VTES 质量分数由 0% 增加到 10%,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶的拉伸强度由 0.038 MPa 逐步增强为 0.114 MPa,VTES 质量分数为 6% 时达到最大值;随着 VTES 质量分数进一步增加,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$ 的拉伸强度降低至 0.094 MPa,呈现出先增大后减小的趋势。这是因为当水凝胶被拉伸时,PAA-VTES 分子链上的疏水段以及分子链间的 Si—O—Si 阻碍了水凝胶内部网络的相对运动,起到能量耗散作用,达到了增强水凝胶力学性能的目的[15],如 Fig.9(B)所示,水凝胶的韧性随 VTES 质量分数增加而提高。然而,随着 VTES 质量分数增加,PAA-VTES 分子链的纠缠作用逐渐增强,同时缩聚形成的 Si—O—Si 使得交联程度不断提高,导致水凝胶的交联网络不均匀而产生应力集中,使 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$ 提前断裂,出现拉伸强度先增加后减小的现象,同时导致水凝胶断裂伸长率不断下降,由初始 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA 的 365% 下降至 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_{10}$ 的 126%。

2.8 水凝胶的自修复性分析

Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶内大量可逆

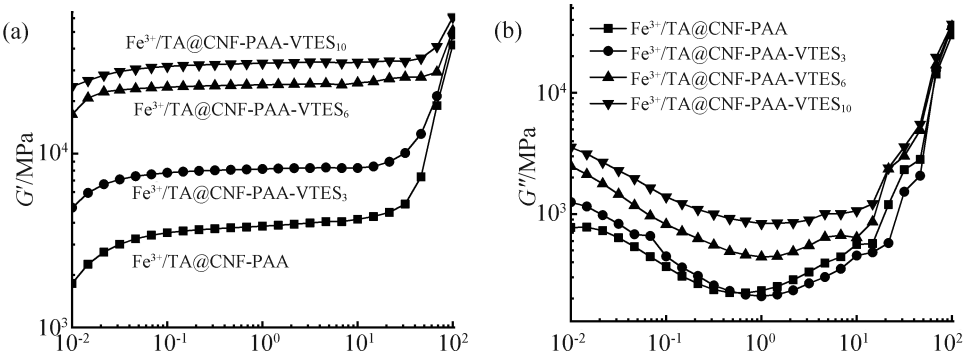


Fig. 8 Rheological property of different hydrogels: (a) G' curves; (b) G'' curves

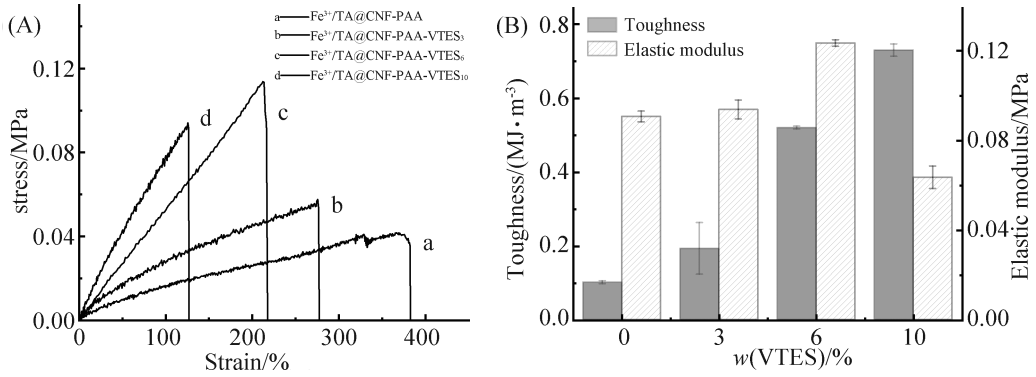


Fig. 9　Mechanical properties of different hydrogels: (A) stress-strain curves; (B) toughness and elastic modulus

的物理交联网络赋予了其优秀的自修复能力,以 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES$_3$ 为例,在施加 5 V 的外部电压时,Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES$_3$ 切断和自修复后的电阻值如 Fig.10(A)所示。当凝胶被切断时,电阻急剧增大至无穷大,将切断的水凝胶拼接到一起,经过 0.06 s 后水凝胶的电阻值回到初始值,说明 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶在导电性上拥有优异的自修复性能。Fig.10(C)展示了水凝胶作为导体,断裂自修前后小灯泡亮度对比,可以看到,水凝胶被切断前和自修复后小灯泡亮度几乎一致。水凝

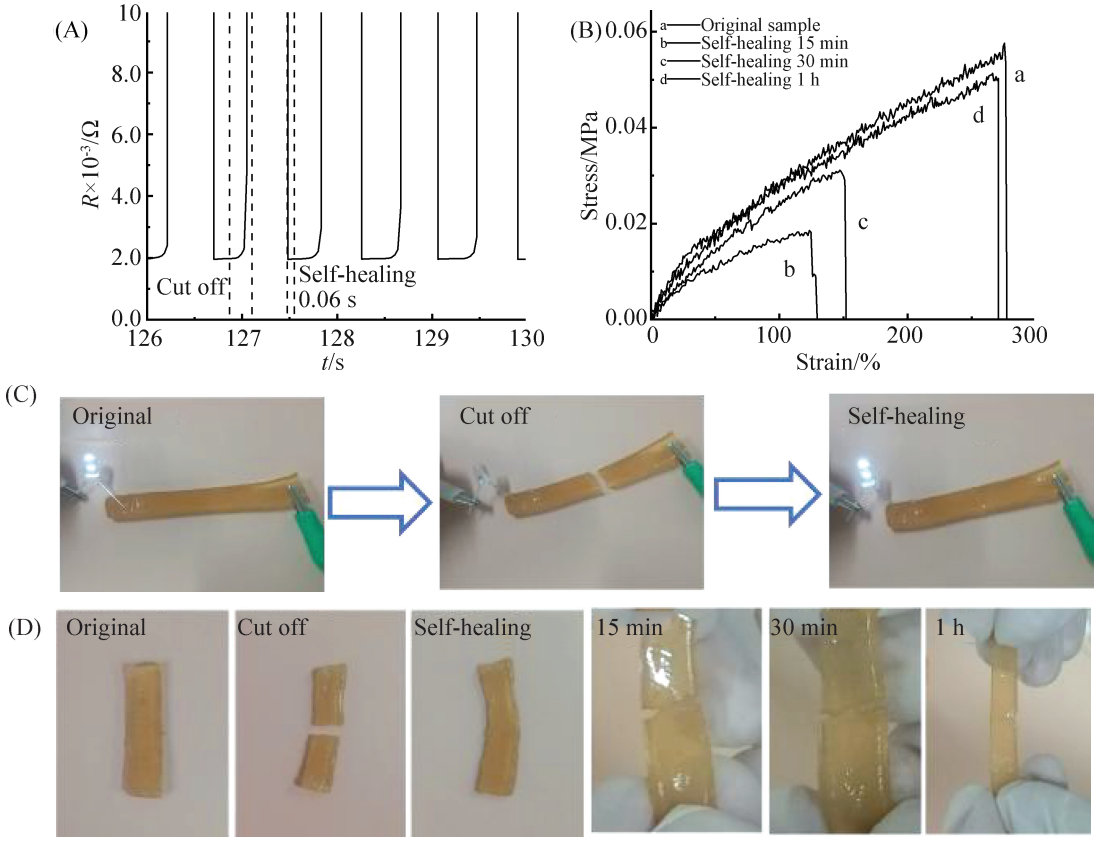


Fig. 10　Self-healing properties of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES: (A) self-healing curve of resistance after hydrogel fracture; (B) self-healing curve of mechanical properties after hydrogel fracture; (C) comparison of brightness of small bulb before and after hydrogel fracture as conductor; (D) self-healing process of hydrogel fracture with time

胶的力学性能恢复能力如 Fig.10(B)所示，Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ 水凝胶在 1 h 内拉伸强度由 0.058 MPa 恢复至 0.051 MPa，回复率达到 89%，表明 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 在力学性能上具有良好的自修复性能。Fig.10(D)展示了水凝胶随时间断裂修复的过程，断裂处随时间延长不断愈合。

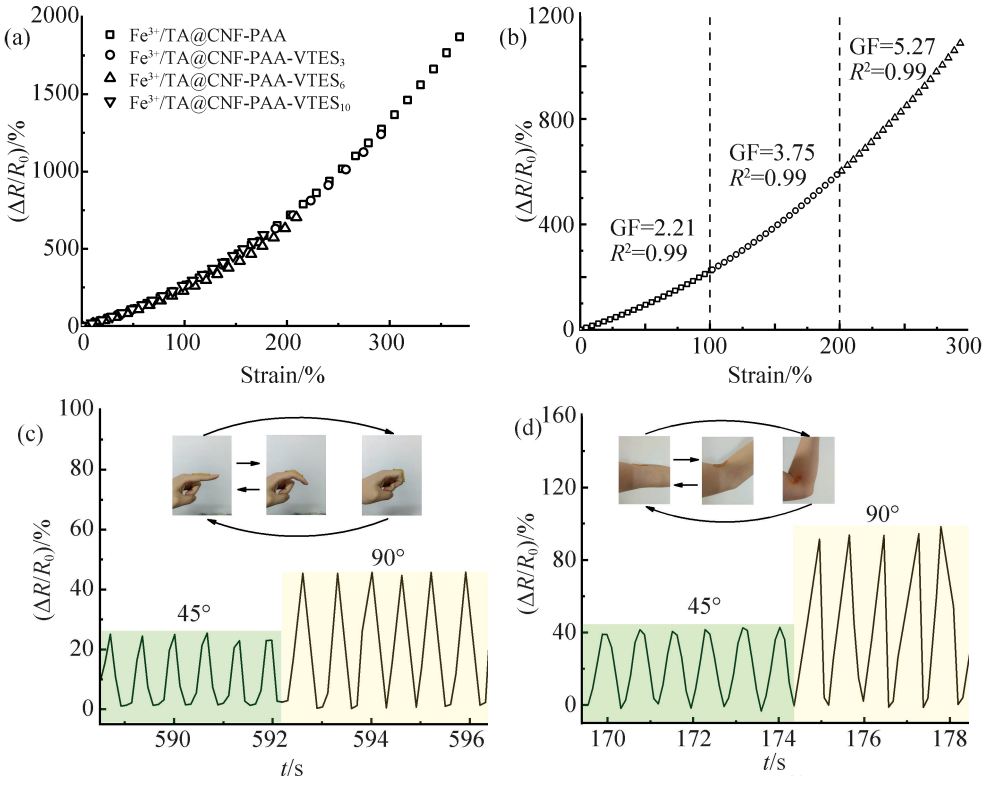
2.9 水凝胶的传感性能分析

水凝胶的灵敏度是评价其应变传感性能的重要指标，高灵敏度的水凝胶可以用于监测大小形变范围内的人体运动，在柔性可穿戴电子设备中具有十分重要的意义。对不同 VTES 含量的水凝胶进行灵敏度测试所得图像如 Fig.11(a)所示，不同 VTES 含量的水凝胶在相同应变范围内的灵敏度几近相同，说明 VTES 的加入没有影响水凝胶的灵敏度。以加入 VETS 后有着最大断裂伸长率的 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ 为例，如 Fig.11(b)所示，水凝胶在 0%～150%应变范围内 GF 值为 2.21，在 150%～300%应变范围内 GF 值为 3.75，在 300%～450%应变范围内 GF 值达到了 5.27，随着应变增加，GF 值显著增加，表明 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 有良好的应变敏感性。

将水凝胶黏附在人体皮肤表面，监测不同的人体活动。Fig.11(c)展示了将水凝胶黏附在手指关节处，手指从水平到弯曲 45°再到弯曲 90°，Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ 的电阻变化率随手指运动变化产生的信号响应。Fig.11(d) 反映的是 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ 附着于人体手臂上的运动监测，由于手臂关节运动幅度相较手指增大，水凝胶的电阻变化率相较监测手指运动时有所增大。Fig.11(e)是黏附于人体膝盖处，当人体做出不同角度的屈膝动作时，水凝胶也展示出了不同的电阻变化。

除了四肢运动之外，水凝胶还可以监测较小形变的人体运动，Fig.11(f)展示的是水凝胶黏附于喉部，监测吞咽动作时的电阻变化，重复吞咽时电阻变化趋势一致。

Fig.11(g)是将水凝胶在 100%的形变下、循环拉伸 800 次后测得的电阻变化率曲线，在 800 次循环后 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ 仍具有良好的灵敏度和可重复性，而且水凝胶的传感信号稳定。Fig.11(h)反映了其他类似水凝胶与 Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶的灵敏度对比，可以看到，Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES 水凝胶在 0%～300%的拉伸应变范



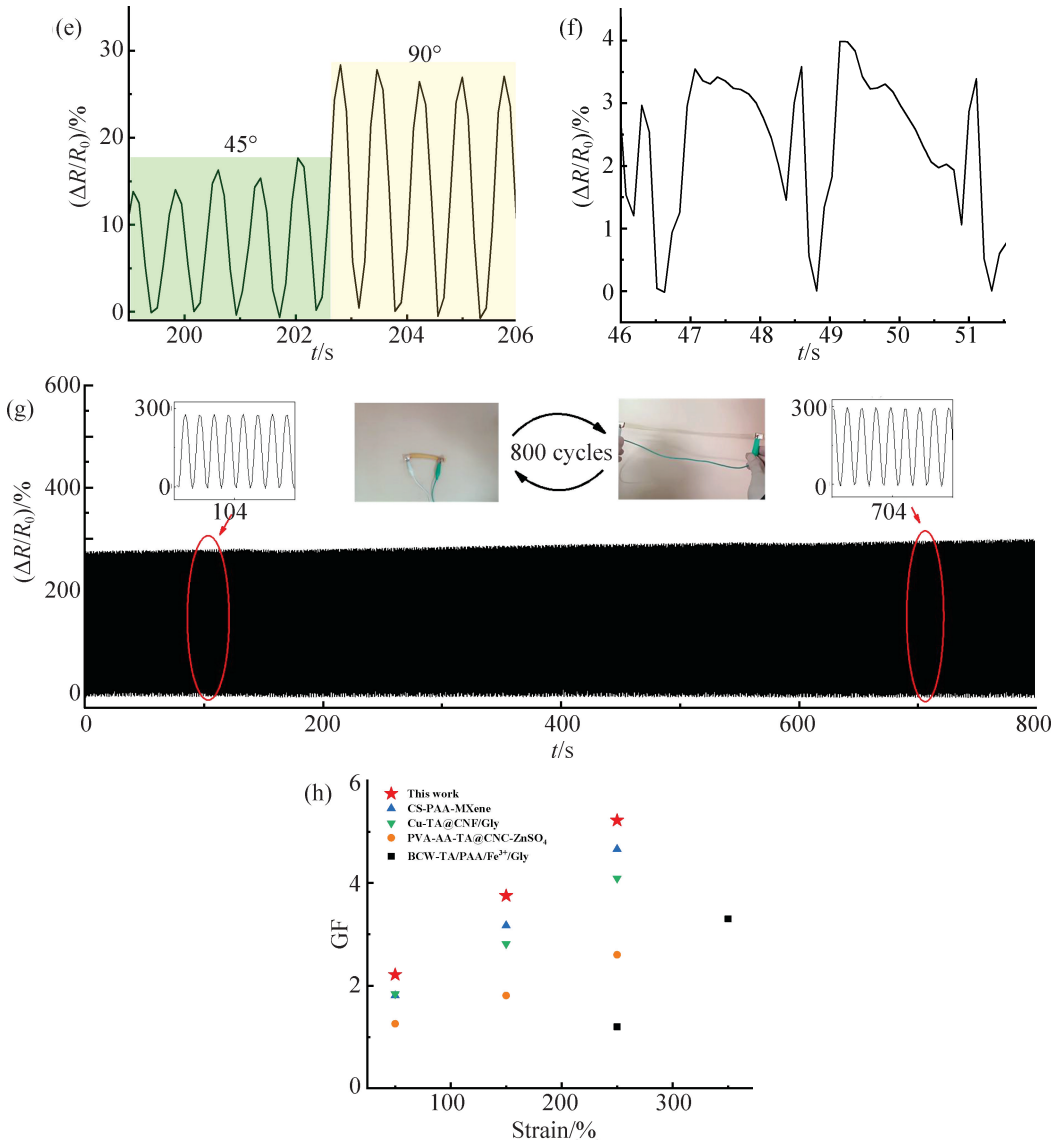


Fig. 11　Sensing properties of hydrogels: (a) sensitivity comparison of different hydrogels; (b) sensitivity fitting of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$; (c) detecting finger joint activity with Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$; (d) detecting arm joint activity with Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$; (e) detecting knee joint activity with Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$; (f) detecting swallowing activity with Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$; (g) resistance change curve of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-$VTES_3$ under the condition of 100% strain and cyclic stretching for 800 times; (h) GF comparison between the hydrogel in this paper and other similar hydrogels at the tensile strain of 0~300%

围内,在相同的应变下展现出更高的灵敏度,可以更好地监测微小的人体运动[16~19]。

3　结论

以铁离子/单宁酸-纤维素纳米纤维-聚丙烯酸为基底,加入乙烯基三乙氧基硅烷与丙烯酸共聚,在水凝胶内部构建了具有疏水基团的网络结构,制备了高溶胀稳定性和自修复的铁离子/单宁酸-纤维素纳米纤维-聚丙烯酸-三乙氧基硅烷导电水凝胶。疏水基团通过限制分子链迁移率及疏水效应维持溶胀稳定性,硅氧烷缩合作用提高了力学强度(最大拉伸强度为 0.114 MPa)。动态共价交联与物理网络协同作用赋予材料优秀的自修复性(0.06 s 内实现电阻自恢复,1 h 力学恢复率 89%)及应变传感功能(200%~300%应变范围内灵敏度 GF=5.27)。该水凝胶可实时监测人体关节运动(手指/手臂弯曲),具有良好的灵敏性与重复性,在用于监测人体活动的可穿戴电子设备等领域具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] 王斐昊, 许波, 王平, 等. 纤维素/海藻酸钠/明胶复合水凝胶的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 133-142.
Wang F H, Xu B, Wang P, *et al*. Preparation and properties of cellulose/sodiumalginate/gelatin composite hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 133-142.

[2] Yang L, Wang H, Yang Y N, *et al*. Self-healing cellulose-based hydrogels: from molecular design to multifarious applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 347: 122738.

[3] 符庆金, 王燕云, 梁帅博, 等. 纳米纤维素在功能纳米材料中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 175-181.
Fe Q J, Wang Y Y, Lang S F, *et al*. Application progress of nanocellulose in functional nanomateria[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3): 175-181.

[4] Zhou H W, Jin Z Y, Yang Y, *et al*. Self-repairing flexible strain sensors based on nanocomposite hydrogels for whole-body monitoring[J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 592: 124587.

[5] Yang Y Y, Zhong S L, Wang X P, *et al*. Development and applications of mussel-inspired composite hydrogels for flexible bioelectronics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145891.

[6] 计烨, 杨建军, 吴庆云, 等. 单宁酸-纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酸双网络水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 17-24.
Ji Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Preparation and properties of tannic acid-cellulose/polyvinyl alcohol/polyacrylic dual network hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 17-24.

[7] Chen J Y, Wang D, Mensaha A, *et al*. Ultrafast gelation of multifunctional hydrogel/composite based on self-catalytic Fe^{3+}/tannic acid-cellulose nanofibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2022, 606: 1457-1468.

[8] Xie C M, Wang X, He H, *et al*. Mussel-inspired hydrogels for self-adhesive bioelectronics[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 1909954: 3-30.

[9] Cui S Y, Zhang S F, Zhang F J, *et al*. Tannic acid-coated cellulose nanocrystal-reinforced transparent multifunctional hydrogels with UV-filtering for wearable flexible sensors[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 323: 121385.

[10] Wei Y, Xiang L J, Zhu P H, *et al*. Multifunctional organohydrogel-based ionic skin for capacitance and temperature sensing toward intelligent skin-like devices[J]. Chemistry of Materials. 2021, 33: 8623-8634.

[11] Esin A V, Ulker M. TGA-FT-IR Analysis of biomass samples based on the thermal decomposition behavior of hemicellulose, cellulose, and lignin[J]. Energies, 2023, 16: 3674.

[12] Xing T, Dong C, Hu X, *et al*. Theoretical study on the interactions between cellulose and different methyltriethoxysilane hydrolysis products[J]. BioResources. 2022, 17: 5728-5740.

[13] Wang F, Chen C, Wang J J, *et al*. Facile preparation of PHEMA hydrogel induced via tannic acid-ferric ions for wearable strain sensing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 658: 130591.

[14] Nie S X, Fu Q, Lin X J, *et al*. Enhanced performance of a cellulose nanofibrils-based triboelectric nanogenerator by tuning the surface polarizability and hydrophobicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126512.

[15] Wei Y, Xiang L J, Zhu P H, *et al*. Hydrophobic cross-linked chains regulate high wet tissue adhesion hydrogel with toughness, anti-hydration for dynamic tissue repair[J]. Advanced Materials. 2024, 36: 2310164.

[16] Zong S Y, Lü H, Liu C J, *et al*. Mussel inspired Cu-tannic autocatalytic strategy for rapid self-polymerization of conductive and adhesive hydrogel sensors with extreme environmental tolerance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142836.

[17] 李泽宇, 邓夏玲, 韩威, 等. 高韧性和自修复的壳聚糖-聚丙烯酸-MXene 导电水凝胶及其压力传感性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 2074-2082.
Li Z Y, Deng X L, Han W, *et al*. High toughness and self-healing conductive hydrogels of chitosan-poly acrylic acid-MXene and capability for strain sensors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 2074-2082.

[18] Wang J, Dai T Y, Hu H, *et al*. Tannic acid-Fe^{3+} activated rapid polymerization of ionic conductive hydrogels with high mechanical properties, self-healing, and self-adhesion for flexible wearable sensors[J]. Composites Science and Technology, 2022, 221: 109345.

[19] Li H Q, Yang Y T, Li M, *et al*. Frost-resistant and ultrasensitive strain sensor based on a tannic acid-nanocellulose/sulfonated carbon nanotube-reinforced polyvinyl alcohol hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 219: 199-212.

Preparation of Self-Healing Cellulose Based Hydrogel and Its Application in Wearable Sensing

Dalong Hu[1], Meng Ji[2], Yanglin Luo[3], Zhenming Chen[1,2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Calcium Carbonate Resources Comprehensive Utilization, Guangxi Pilot Research Base of Calcium Carbonate Industry Technology Transfer, College of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China; 3. Guangxi Lisheng Stone Industry Co., Ltd., Hezhou 542800, China*)

ABSTRACT: In recent years, with the wide application of hydrogels in flexible wearable electronic devices, the preparation method of hydrogels inspired by mussels has received more and more attention. However, on the basis of this method, how to prepare hydrogels with excellent mechanical properties, sensing properties, self-healing properties and swelling stability is still a challenge. In this paper, based on the chemical and physical interactions between polymer molecular chains, Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES hydrogels were prepared by adding vinyl triethoxysilane (VTES) into the precursor solution of hydrogels, using polyacrylic acid (PAA) and nano-cellulose coated with tannic acids (TA@CNF) as raw material of hydrogels. The hydrogel was characterized and tested by scanning electron microscope, universal tester, rotary rheometer and digital source meter. The results show that the maximum tensile strength of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES hydrogel is 0.11 MPa, and it has excellent self-repairing performance. The sensitivity of Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES hydrogel reaches 5.27 in the tensile strain range of 0% ~ 300%, which can be used to monitor the motion information of human body parts. More importantly, Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES hydrogel shows better swelling stability in the pH range of 5 ~ 9, which can cope with complex use environments in daily life. Therefore, Fe^{3+}/TA@CNF-PAA-VTES has a broad application prospect in the field of flexible wearable sensors.

Keywords: hydrogel; sensor; swelling performance; self-repairing performance