http://pmse.scu.edu.cn

基于聚乙烯醇/聚丙烯酰胺的双网络离子导电水凝胶的制备及性能

陈 丽, 艾 丽, 张士泽, 黄静雯, 雷 鸣

(广西民族大学化学化工学院 林产化学与工程国家民委重点实验室 广西林产化学与工程重点实验室
林木生物质低碳高质利用广西高校工程研究中心, 广西 南宁 530006)

摘要: 目前,柔性可穿戴传感器可用于对人体呼吸和运动过程中的数据监测,水凝胶作为柔性可穿戴传感器的核心材料存在性能不佳等问题。为通过简单的合成步骤和低成本原料,制备出性能优异的水凝胶,文中将氯化钙($CaCl_2$)、氯化锂(LiCl)及甘油(Gly)加入到聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酰胺(PAM)的水凝胶网络中,采用 UV 固化和反复冻融双重定型法制备了具有湿度和运动双重监测的 PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly/LiCl(PACGL)双网络离子导电水凝胶。采用红外光谱、热重分析、扫描电镜、力学拉伸等测试手段对水凝胶进行了结构表征和性能测试。结果表明,水凝胶内部呈蜂窝状多孔结构,孔洞坚韧挺拔,具有优良的拉伸强度(513.36 kPa)和断裂伸长率(328%),同时存在较好的抗冻性和导电性(1.49 S/m)。除外在监测方面能够快速响应,呼吸监测响应时间为 0.24 s,恢复时间达到 0.36 s;运动监测方面,以手腕弯曲为例,响应时间与恢复时间均为 0.36 s。文中研制的水凝胶应用于柔性多功能传感器,可用于人体呼吸频率和深度的实时监测,还可用于人体运动过程的监测。

关键词: 水凝胶;柔性多功能;湿度传感;呼吸监测;运动监测
中图分类号: TQ427.2$^+$6 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0123-13

人体的呼吸和运动监测在人体健康评估中起着非常重要的作用[1]。采用柔性多功能可穿戴传感器对人体呼吸和运动过程中的数据进行实时监测,可降低呼吸道阻塞等疾病发生的概率。水凝胶作为柔性可穿戴传感器的核心材料存在力学性能差等缺点[2]。通过简单的合成步骤和低成本原料,制备性能优异的水凝胶仍然是一个巨大的挑战[3]。

目前,常用的构建水凝胶的方法有化学交联法、物理交联法、化学和物理双重交联法等[4]。化学交联法制备的水凝胶具有良好的力学性能,然而,在后期的实验中,变形过程中共价键的不可逆断裂会导致永久变形;物理交联法构建的水凝胶在变形后虽可以恢复,但回弹性能较差,不利于重复利用[5];由化学和物理双重交联法获得的双网络水凝胶表现出良好的刚度和韧性。2021 年,Zhang 等[5]采用化学和物理双重交联法,通过丙烯酰胺(AM)和丙烯酸钠(AANa)自由基聚合形成第一网络,与聚乙烯醇(PVA)链晶体区形成的第二网络相互渗透,开发出一种双网络(DN)离子导电水凝胶,该水凝胶通过内部离子转移提高电导率,通过氢键作用和微晶结构提高各性能。因此,采用化学和物理双重交联法制备 DN 离子导电水凝胶引起了研究者们极大的关注。

本文采用化学和物理双重交联法,将氯化钙($CaCl_2$)、氯化锂(LiCl)2 种无机盐和甘油(Gly)加入到 PVA/PAM 水凝胶网络中。首先,PVA 的羟基(—OH)可作为氢键供体,与 PAM 的羰基(—C═O)配对成强氢键,形成 PVA/PAM 物理交联网络。其次,N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)作为交联剂,2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮作

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0054
收稿日期: 2025-04-20
基金项目: 广西自然科学基金面上资助项目(2021GXNSFAA220075); 广西民族大学校级引进人才科研启动项目(2020KJQD17)
通讯联系人: 雷鸣, 主要从事生物质高质化利用研究, E-mail: leiming311311@163.com

为光引发剂,N,N,N′,N′-四甲基乙二胺(TEMED)作为促进剂,可形成化学交联网络加入 PVA/PAM 物理交联网络中,形成 PACGL 双网络离子导电水凝胶。为提高水凝胶的力学性能、导电性和内部交联度,采用紫外固化和反复冻融双重法对水凝胶进行定型。光引发剂在紫外光照射下可产生活性自由基,引发丙烯酰胺、聚乙烯醇共价交联,形成高强度骨架,使水凝胶保持结构完整性。接着采用反复冻融法,形成多孔结构,提高其内部交联度,增强其韧性,同时有利于离子传输提高其导电性。为了用于呼吸监测,提高水凝胶的湿度灵敏性和自身防冻性,本文选择对 LiCl 和 Gly 进行优化分析。$CaCl_2$ 的添加可提高水凝胶导电性,LiCl 提供较好的湿度灵敏性和电导性,Gly 赋予其优异的防冻性,三者共同作用为双网络离子导电水凝胶的制备提供了新的方法和思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇:1799 型,分析纯,山东科源生化有限公司;丙烯酰胺:分析纯,山东科源生化有限公司;氯化钙:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;氯化锂:分析纯,山东科源生化有限公司;甘油:化学纯,广东光华科技股份有限公司;N,N′-亚甲基双丙烯酰胺:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Photoinitiator):化学纯,山东科源生化有限公司;N,N,N′,N′-四甲基乙二胺:化学纯,山东科源生化有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Bruker VECTOR33 型,美国布鲁克公司;扫描电子显微镜:SUPRA55 型,德国卡尔蔡司公司;热重分析仪(TGA):上海壮润国际贸易有限公司;电子万能试验机:CMT4204 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;LCR 电桥:Tonghui2830 型,常州同惠电子股份有限公司;真空冷冻干燥机:Lab-1A-50E 型,北京博医康仪器有限公司;UV 固化灯:F-ST40Z60W3311 型,耗电功率 60 W,输入电压 AC90-240 V,中山市古镇镇紫固照明电器厂。

1.2 实验过程

1.2.1 PVA/PAM 互穿网络水凝胶的制备

(1) PVA-PAM 混合液的制备:称取 0.89 g 2 mol/L 的 PVA 和 0.71 g 1 mol/L 的 AM 加入到 10 g 去离子水中,90 ℃水浴加热搅拌 2 h,直至其完全溶解,AM 单体聚合形成 PAM 高分子聚合物。

(2)将(1)制备的混合液放置冷却至室温,该过程可使 PVA 的 —OH 与 PAM 的 —C═O 配对,形成坚韧的 PVA/PAM 互穿网络水凝胶。

1.2.2 PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly/LiCl 水凝胶的制备

(1)向 1.2.1 步骤配置的 PVA-PAM 混合溶液中

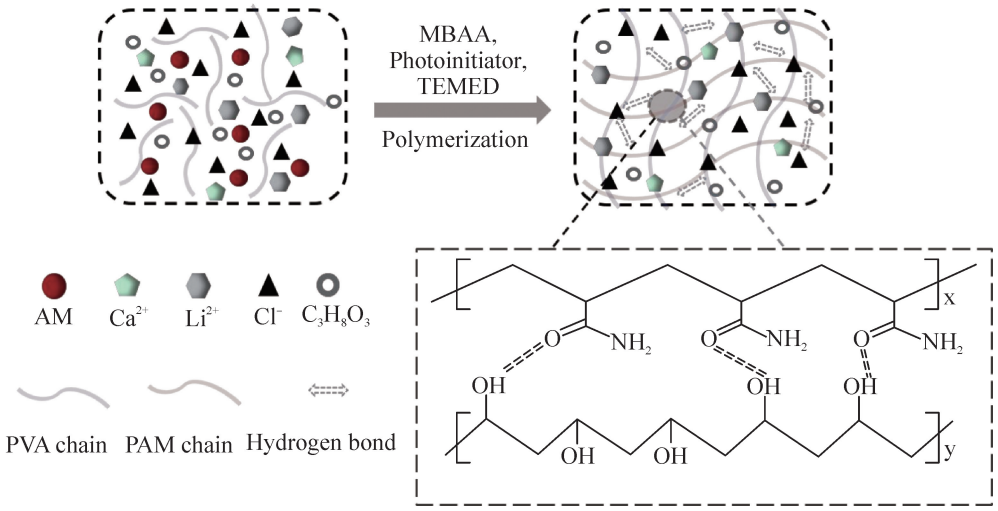


Fig. 1 Synthesis route of hydrogel network

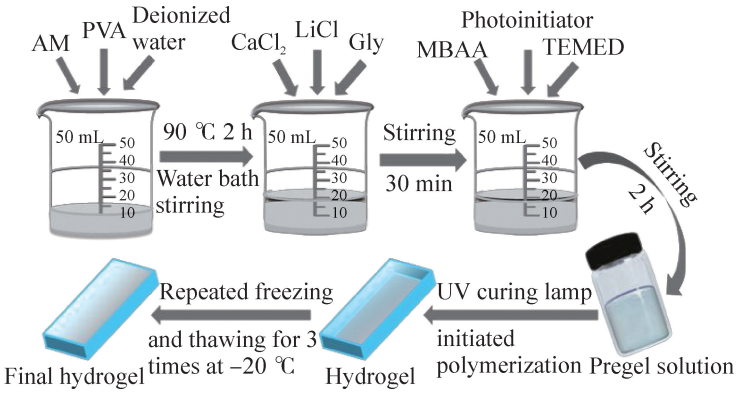


Fig. 2　Preparation flow chart of PACGL hydrogel

加入其混合溶液总质量 10% 的 $CaCl_2$(1.16 g)、一定量的 LiCl(0.21 g,0.42 g,0.64 g 和 0.85 g)和一定量的 Gly(5 mL,10 mL,15 mL 和 20 mL),室温磁力搅拌 30 min 至完全溶解。盐试剂的添加可使水凝胶内部形成丰富的离子导电通道,Gly 的引入可增强水凝胶的防冻性和柔韧性。

(2)向(1)中加入 0.04 g MBAA、0.02 g 光引发剂和 20 μL TEMED,室温匀速搅拌 2 h,得到预凝胶溶液,形成初步的化学交联网络。

(3)将预凝胶溶液倒入 40 mm×20 mm×2 mm 的聚四氟乙烯模具凹槽中,排除气泡,放置在 UV 固化灯下照射直至表面没有黏附性,关闭紫外照射得到凝胶。紫外线照射过程中,光引发剂分解产生自由基,诱导 PVA/PAM 互穿网络形成高强度的基础骨架。

(4)将(3)得到的凝胶置于−20 ℃冷冻 8 h,取出解冻 4 h,此操作反复进行 3 次使其高度交联,得到 PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly/LiCl(简称 PACGL)双网络离子导电水凝胶。合成示意如 Fig.1 所示,制备流程如 Fig.2 所示。

本文拟制备湿度敏感、抗冻的 DN 离子导电水凝胶,用于呼吸监测。因此,选择对 LiCl 和 Gly 的添

Tab. 1　Composition of the PACGL hydrogel and control group

	m(PVA)/g	*m*(AM)/g	*m*($CaCl_2$)/g	*m*(LiCl)/g	*V*(Gly)/mL	*m*(MBAA)/g	*m*(Photoinitiato)/g	*V*(TEMED)/μL
$PACG_{10}L_{05}$	0.89	0.71	1.16	0.21	10.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{10}L_{1}$	0.89	0.71	1.16	0.42	10.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{10}L_{15}$	0.89	0.71	1.16	0.63	10.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{10}L_{2}$	0.89	0.71	1.16	0.85	10.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{5}L_{1}$	0.89	0.71	1.16	0.42	5.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{15}L_{1}$	0.89	0.71	1.16	0.42	15.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{20}L_{1}$	0.89	0.71	1.16	0.42	20.00	0.04	0.02	20.00
PA	0.89	0.71	0	0	0	0.04	0.02	20.00
PAG_{10}	0.89	0.71	0	0	10.00	0.04	0.02	20.00
$PACG_{10}$	0.89	0.71	1.16	0	10.00	0.04	0.02	20.00
PAL_1G_{10}	0.89	0.71	0	0.42	10.00	0.04	0.02	20.00

加量进行优化。不同 LiCl 和 Gly 的添加量得到的水凝胶标记为 $PACG_XL_Y$(其中,X 表示添加 Gly 的体积,单位为 mL;Y 表示添加 LiCl 的浓度,单位为 mol/L)。同时制备了 PVA/PAM(简称 PA)、PVA/PAM/Gly(简称 PAG)、PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly(简称 PACG)和 PVA/PAM/LiCl/Gly(简称 PALG)进行对照分析,组成成分及其简称如 Tab.1 所示。

1.3 测试和表征

1.3.1 化学结构分析:制备出 PACGL 和对照组水凝胶,置于 80 ℃恒温干燥箱中烘干水分,制备成薄膜形态。使用 FT-IR 对样品的特征峰进行对比分析。光谱波数范围设置为 650~4000 cm^{-1}。

1.3.2 热重分析:将最优性能的 PACGL 与对照组水凝胶,置于 80 ℃恒温干燥箱中烘干水分,制备成薄膜形态。利用热重分析仪以 10 ℃/min 的升温速率对水凝胶进行加热,温度范围为 25~800 ℃,通过对比失重速率来测试其热稳定性。

1.3.3 形貌分析:将最优性能的 PACGL 水凝胶放入 50 mL 烧杯中,加入 30 mL 去离子水,利用溶剂置换法,通过浸泡置换出 Gly,每隔 6 h 换 1 次去离子水,浸泡 24 h 直至去离子水中无油状物存在。制备 PA 水凝胶作为对照组,与 PACGL 水凝胶同时进行冷冻干燥、脆断截取横截面并喷金处理,利用扫描电子显微镜对水凝胶断面进行形貌观察。

1.3.4 力学性能测试:在拉伸测试过程中,将添加不同浓度 LiCl 的 PACGL 水凝胶切成 20 mm×2 mm×2 mm 的哑铃状[6],并制备 PAG,PACG 和 PALG 水凝胶作为对照组。两端牢固夹在具有 100 N 传感器的万能试验机上,在室温以 100 mm/min 的速率进行拉伸,记录拉伸强度(σ,单位为 kPa)与断裂伸长率(ε,单位为%)之间的相关性。使用式(1,2)计算水凝胶的拉伸强度与断裂伸长率

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

$$\varepsilon=\frac{\Delta L}{L_0} \tag{2}$$

式中:F——施加的力;A——样品横截面积;ΔL——样品伸长量;L_0——样品初始长度。通过对比不同水凝胶样品的应力-应变曲线,分析其力学性能,确定 PACGL 水凝胶的最优比,并且通过多次试验,确保数据的准确性和可靠性。

1.3.5 防冻性能测试:将最优 PACGL 水凝胶连接在电路中,观察-20 ℃时材料的柔韧度及 LED 小灯泡发光情况。

1.3.6 导电性能测试:采用 LCR 电桥对 PACGL 和对照组水凝胶的电阻进行测量。将水凝胶夹在 2 片铜箔之间,记录电桥所显示电阻;使用游标卡尺对水凝胶的长、宽和厚度进行测量,计算其离子电导率(δ,单位 S/m),确定最优导电性时水凝胶的配比,计算公式如式(3,4)所示

$$\delta=\frac{L}{R*S} \tag{3}$$

$$S=d*h \tag{4}$$

式中:L——样品长度;R——测得样品电阻值;S——样品横截面面积;d——样品宽度;h——样品厚度。

1.3.7 吸湿性能测试:改变水凝胶中 LiCl 的浓度,来确定最优吸湿性能的 PACGL 水凝胶。首先,称取水凝胶初始质量为 m_0,然后室温将水凝胶在去离子水中浸泡 5 h,每隔 1 h,擦干水凝胶两面水分称取其质量,记为 m,计算水凝胶的质量变化率(W,单位为%),确定 LiCl 的最优添加浓度。计算公式如式(5)所示

$$W=\frac{m-m_0}{m_0} \tag{5}$$

1.3.8 保水性能测试:分别在室温及高温条件下,优化 Gly 的添加量,来确定最优保水性能的 PACGL 水凝胶。室温干燥环境中存放 6 h,每隔 1 h 称取其质量;80 ℃高温环境中存放 24 h,每隔 4 h 称取其质量。通过对比分析水凝胶的保水率(R,单位%),来确定 PACGL 水凝胶中添加 Gly 的最优体积。保水率采用式(6)计算

$$R=W_t/W_0 \tag{6}$$

式中:W_t——t 时刻水凝胶质量;W_0——水凝胶初始质量。

1.3.9 传感性能测试

(1)呼吸监测:根据不同饱和盐溶液,在密闭环境中上方饱和蒸汽的湿度不同,分别配置 $MgCl_2$,K_2CO_3,$MgNO_3$,$CuCl_2$,NaCl,KCl 和 K_2SO_4 饱和盐溶液,其上方饱和蒸汽分别为 33%,43%,55%,67%,76%,86%和 97%的相对湿度环境[7],将待测样品置

于不同饱和盐溶液上方蒸汽中,记录电阻变化,计算湿度灵敏性(RH,单位为%/%),计算公式如式(7)所示

$$RH=\frac{\Delta R/R_0}{\Delta H} \tag{7}$$

式中:ΔR——电阻变化量;R_0——初始电阻值;ΔH——湿度变化量。

进行人体呼吸监测,通过改变呼吸的频率、强度和距离,观察样品电阻变化,绘制时间-电阻变化率曲线图,评估其在不同呼吸条件下的传感性能,为实际应用提供可靠数据。

(2)运动监测:首先对水凝胶的灵敏度(GF)进行测试,将水凝胶切割成 40 mm×2 mm×2 mm 的矩形样条,通过 LCR 桥电极夹连接在电路中。随后对水凝胶样条施加张力以产生应变,通过对比不同应变下的 GF 值,评估水凝胶的传感灵敏性,验证其在运动监测中的有效性。GF 计算公式如式(8)所示

$$\mathrm{GF}=\frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \tag{8}$$

式中:ΔR——电阻变化量;R_0——初始电阻;ε——水凝胶应变。

当进行人体运动监测时,使用绝缘胶带将水凝胶固定在关节上,如手指、手腕、手肘、膝盖、喉咙和眉宇之间。通过记录关节活动引起的电阻变化,评估其在动态监测中的灵敏度。

2　结果与讨论

2.1　FT-IR 分析

用红外光谱对 PA,$PACG_{10}$ 和 $PACG_{10}L_1$ 的结构进行表征,如 Fig.3 所示。3260 cm^{-1} 附近均有明显的宽吸收峰,这属于 PVA 的 O—H 伸缩振动;1700 cm^{-1} 附近存在 PAM 的 C═O 伸缩振动峰;在 1095 cm^{-1} 附近检测到另 1 个主吸收峰,这是由于 Gly 存在 C—O 伸缩振动;2939 cm^{-1} 处存在 C—H 的伸缩振动。与 PA 相比,$PACG_{10}$ 和 $PACG_{10}L_1$ 在 1095 cm^{-1} 处峰高变大,说明 Gly 的添加使 C—O 官能团增多;与 $PACG_{10}$ 相比,$PACG_{10}L_1$ 的 O—H 伸缩振动峰从 3256 cm^{-1} 处移动到 3254 cm^{-1} 处,峰高变大,说明氯化锂与水凝胶形成了相互作用。

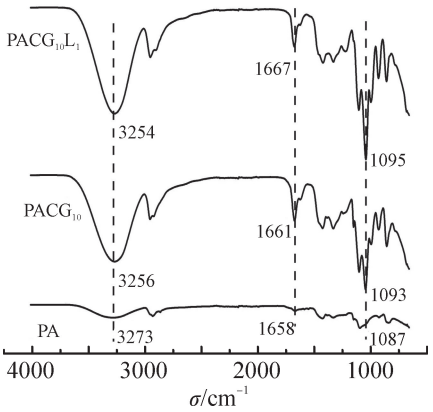


Fig. 3　Infrared spectra of PA, $PACG_{10}$ and $PACG_{10}L_1$ hydrogels

2.2　TGA 分析

以 10 ℃/min 的升温速率,对水凝胶进行热重分析,结果如 Fig.4 所示,$PACG_{10}$ 和 $PACG_{10}L_1$ 的热分解分为 4 个阶段。第 1 阶段为 50~200 ℃,质量损失较少,为少量水分的蒸发;第 2 阶段为 200~300 ℃,此阶段为高分子链侧基的断裂和分解,质量损失最为明显;第 3 阶段为 300~475 ℃,此阶段为余留的高分子链继续断裂和分解,水凝胶水分蒸发逐渐减慢,其中 400~450 ℃时质量损失较快;第 4 阶段为 475 ℃以后,质量趋于恒定。

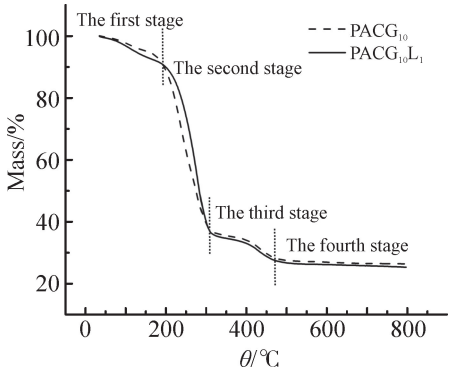


Fig. 4　TGA curves of $PACG_{10}$ and $PACG_{10}L_1$ hydrogels

由图可看出,这两类水凝胶在第 1,3 和 4 阶段基本重合;在第 2 阶段,相同温度时,$PACG_{10}L_1$ 的质量保留率高于 $PACG_{10}$,说明 LiCl 的添加与 PACG 基质发生了强交联反应,使 $PACG_{10}L_1$ 水凝胶内部分子链变得更为坚固,热分解温度升高,热稳定性提高。

2.3　SEM 分析

通过扫描电子显微镜观察 $PACG_{10}L_1$ 和对照组

PA 水凝胶的横截面形貌[8]，如 Fig.5 所示。Fig.5(a)为 PA 水凝胶，Fig.5(b)为 $PACG_{10}L_1$ 水凝胶。按 2 μm 分辨率，可观察到 PA 与 $PACG_{10}L_1$ 都具有明显的多孔结构，但 PA 孔径不相连，分布不均，$PACG_{10}L_1$ 内部呈蜂窝状多孔结构，孔洞坚韧挺拔、互相相连且均匀分布，说明无机盐和 Gly 的添加成功引入到 PA 基底中。这些互连的孔径不仅可以让离子自由移动，还可以起到很好的支撑作用。

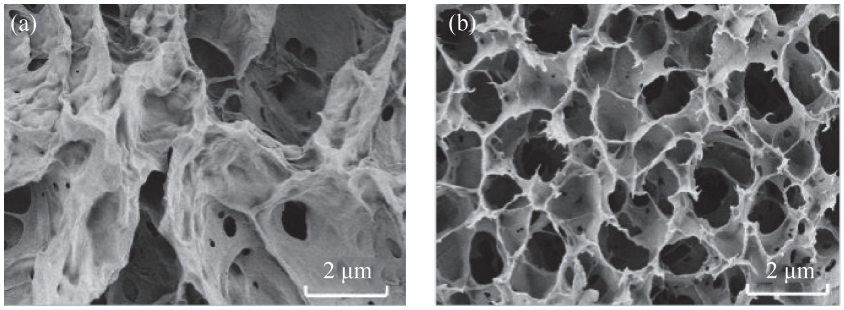


Fig. 5 SEM image of (a) PA hydrogel and (b) $PACG_{10}L_1$ hydrogel

2.4 力学性能分析

初定 LiCl 的添加浓度为 1.0 mol/L，Gly 与 PVA/PAM 水凝胶中去离子水的体积比为 1∶1，加入 10 mL，由于化学交联和多重氢键的协同作用，$PACG_{10}L_1$ 表现出优异的力学性能，如 Fig.6(a)所示，可进行拉伸、打结等操作而不发生损坏变形，多次循环依然能够恢复原状，具备良好的弹性特性。将 $PACG_{10}L_1$ 水凝胶剪成 40 mm×3 mm×2 mm 的矩形条，实验测得可提起 300 g 重物，表明其具有较好的承载能力(Fig.6(b))。

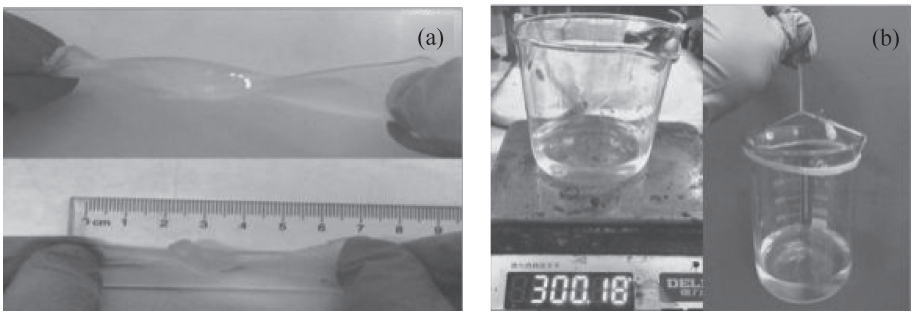


Fig. 6 (a) Flexibility of $PACG_{10}L_1$ hydrogel; (b) bearing capacity of $PACG_{10}L_1$ hydrogel

$PACG_{10}L_1$ 的力学性能不仅体现在优异的柔韧性和承载能力上，还表现在良好的拉伸和抗疲劳性能。制备了 $PACG_{10}L_{0-2}$ 5 种水凝胶，放于万能试验机上测试其拉伸强度与断裂伸长率。由 Fig.7(a)可知，LiCl 的添加显著提高了 PACGL 水凝胶的拉伸强度，且拉伸强度随着 LiCl 的添加先增大后减小，呈现出最佳性能时 LiCl 的添加浓度为 1.0 mol/L(质量为 0.42 g)，拉伸强度达到 513.36 kPa，断裂伸长率达到 328%。该现象归因于添加 LiCl 后，水凝胶内无机锂盐和水分子形成 H 键的作用增强，导致水凝胶内交联点增多，增强了分子间相互作用力，从而提升了其拉伸强度；但随着浓度进一步增大，交联点过度密集，高浓度的盐会导致盐析效应，破坏水凝胶网络的稳定性，削弱整体柔韧性和拉伸性，导致拉伸强度下降。因此，需精确控制 LiCl 的添加浓度，以获得最佳的力学性能[9]。为节约成本，选择 LiCl 的添加浓度为 1.0 mol/L 用于后续实验。

如 Fig.7(b)所示，与 PA 相比，$PACG_{10}L_1$ 的拉伸强度提高了 1.43 倍，拉伸性能显著提升。在极温条件下依然保持卓越的力学性能，如 Fig.7(c)所示，分别将 $PACG_{10}L_1$ 样品置于−20 ℃，20 ℃和 80 ℃环境中存放 96 h 后进行拉伸测试，结果显示，80 ℃的样品

应变几乎没有变化,但拉伸强度超过了 1 MPa,这是由于样品在高温时分子链活动增强,交联网络变得更加紧密,韧性提高;在低温表现出链段柔顺性,应变应力些许降低,但仍保持着较好的力学性能,说明其具有较好的耐高温和耐低温性,确保不同温度的应用可靠性。

在加卸载实验中,观察到不同应变下 $PACG_{10}L_1$ 的加卸载曲线可全部关闭(Fig.7(d)),此现象表明该样品具有良好的能量耗散能力,在加卸载过程中完全恢复到其原始形状和尺寸,而不发生永久变形。这种优异的能量耗散特性使该样品在多次循环加载中仍能保持稳定的力学性能。该样耗散能从 50% 应变时的 2.13 kJ/m^3 到 250% 应变时的 196.59 kJ/m^3 (Fig.7(e)),能量耗散系数随着应变的增加而增加,但在应变条件下仍能有效吸收和释放能量,减少了材料疲劳损伤,有利于延长其使用寿命。

在抗疲劳性方面,$PACG_{10}L_1$ 在相同拉伸应变下,分别在 100 mm/min,200 mm/min 和 300 mm/min 速率下,反复进行 50 组相同应变循环后,其拉伸应力-应变曲线均几乎重合(Fig.7(f~h)),说明该材料在不同拉伸速率下均表现出良好的电阻响应一致性与重复性,未出现明显衰减或漂移,具有优异的抗疲劳性,确保其在长期使用中的可靠和稳定性。进一步分析表明,该材料的抗疲劳特性源于 PVA 的—OH 与 AM 的—C═O 形成的强氢键,无机锂盐与水分子形成 H 键,使水凝胶内部具有较为紧密的

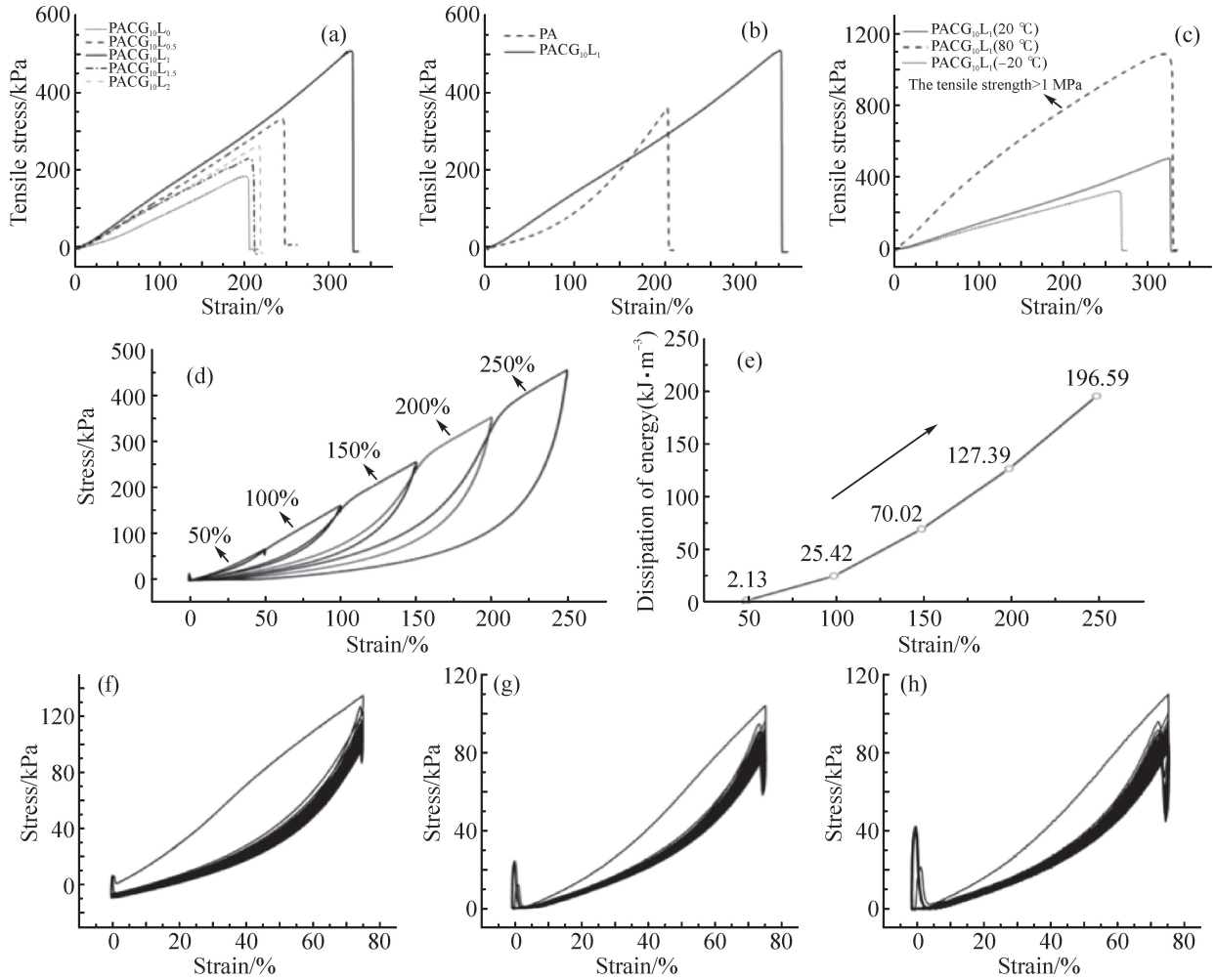


Fig. 7　(a) Stress-strain curve of PACGL; (b) tensile comparison between $PACG_{10}L_1$ and PA; (c) tensile properties of $PACG_{10}L_1$ at different temperatures; (d) loading and unloading curves of $PACG_{10}L_1$; (e) energy dissipation of $PACG_{10}L_1$; (f) stress-strain curves of $PACG_{10}L_1$ hydrogel at a speed of 100 mm/min; (g) stress-strain curves of $PACG_{10}L_1$ hydrogel at 200 mm/min; (h) stress-strain curves of $PACG_{10}L_1$ hydrogel at 300 mm/min

结构,使得其在反复应力作用下仍能保持结构完整性。

2.5 防冻性能测试

在−20 ℃环境中,相比 PA 水凝胶,$PACG_{10}L_1$ 水凝胶仍保持良好的柔韧度和弹性,这是由于无机钙盐、无机锂盐和甘油的协同作用,与水分子形成了稳定的氢键网络,有效减少了冰晶的生成(Fig.8(a))。将该水凝胶连接在电路中,发现低温、室温及高温时均可使 LED 小灯泡发光,说明其具有较好的防冻性,同时兼备较好的耐高温性(Fig.8(b~d))。

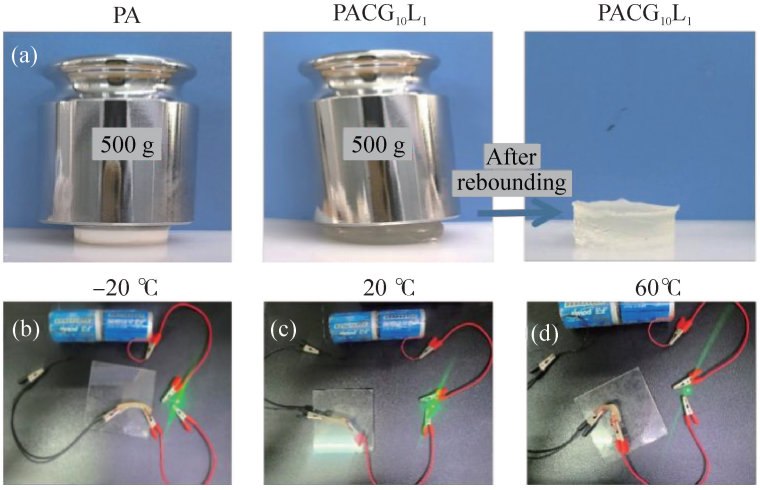


Fig. 8 (a) Comparative display of $PACG_{10}L_1$ and PA at −20 ℃; (b~d) lighting experiment of LED bulb at different temperatures

2.6 导电性能分析

制备出 PACGL 与对照组水凝胶,测试各组水凝胶电阻,制备了电导率对比图。如 Fig.9(a)所示,PAG_{10} 水凝胶电导率仅 0.01 S/m,可忽略不计;加入 $CaCl_2$ 或 LiCl 的 $PACG_{10}$ 和 PAL_1G_{10} 导电性有所改善,电导率分别为 0.10 S/m 和 0.87 S/m,但均未达到较好水平;同时添加 $CaCl_2$ 和 LiCl 的 $PACG_{10}L_1$ 电导率显著提高,达到 1.49 S/m。这归因于 $CaCl_2$ 和 LiCl 同时加入后,水凝胶内部离子浓度增加,移动更加快速。研究了不同 LiCl 浓度对 PACGL 水凝胶电导率的影响,如 Fig.9(b)所示,随着 LiCl 浓度的增加,电导率先升高后降低,最佳添加浓度为 1.0 mol/L(质量为 0.42 g),电导率达到 1.49 S/m。该现象说明 LiCl 的增加能有效提升水凝胶的导电性能,但浓度过高会导致水凝胶中离子过度饱和,阻碍离子迁移,从而抑制水凝胶的导电性[10]。综合考量,确定最佳 LiCl 添加浓度为 1 mol/L(质量为 0.42 g),在保证水凝胶导电性提升的同时,不会对电导率产生抑制作用。

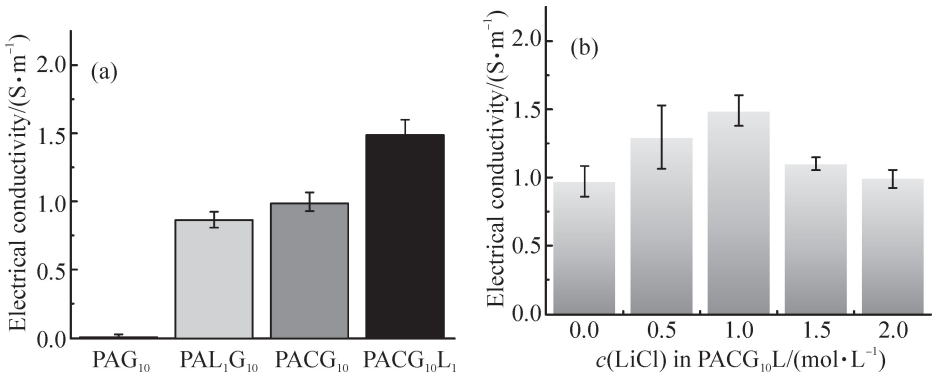


Fig. 9 (a) Comparison of the conductivity of PAG_{10}, PAL_1G_{10}, $PACG_{10}$ and $PACG_{10}L_1$ hydrogels; (b) effect of LiCl concentration on the conductivity of $PACG_{10}L$ hydrogel

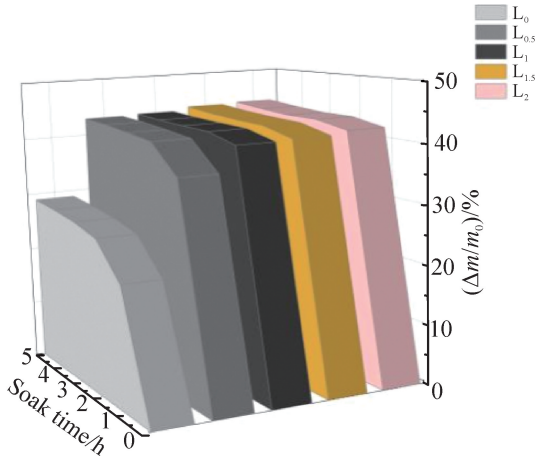


Fig. 10　Quality change rate-time diagram of $PACG_{10}L$ hydrogels with different LiCl concentrations

2.7　吸湿性能分析

通过实验,对 PACGL 进行吸湿性能分析,分别制备不同浓度氯化锂的 PACGL 5 组水凝胶进行吸湿度的对比,实验结果如 Fig.10 所示。对比发现,LiCl 的加入可显著提升 PACGL 水凝胶的吸湿率,随着时间推移,吸湿率逐渐减慢并趋于稳定[11]。这是因为 LiCl 与水分子会形成大量氢键,随着 LiCl 浓度逐渐增加,水凝胶达到了饱和吸附。因此,选择 LiCl 的添加浓度为 1 mol/L(质量为 0.42 g)用于后续实验,这也说明 PACGL 水凝胶具有优异的亲水性。

2.8　保水性能测试

分别将添加不同体积甘油的 $PACGL_1$ 水凝胶进行保水性能测试。如 Fig.11 所示,Gly 的添加可明显提高水凝胶的保水性,当 Gly 添加体积在 10 mL 之后时,水凝胶保水性逐渐保持平稳,主要是由于甘油的增加,使形成的氢键逐渐达到饱和状态。为降低成本,选择 Gly 的最优添加体积为 10 mL 用于后续实验。

2.9　传感性能分析

2.9.1　呼吸监测分析:如 Fig.12(a)所示,分别将 $PACG_{10}L_1$ 和 $PACG_{10}L_0$ 水凝胶放置在 33%~97%相

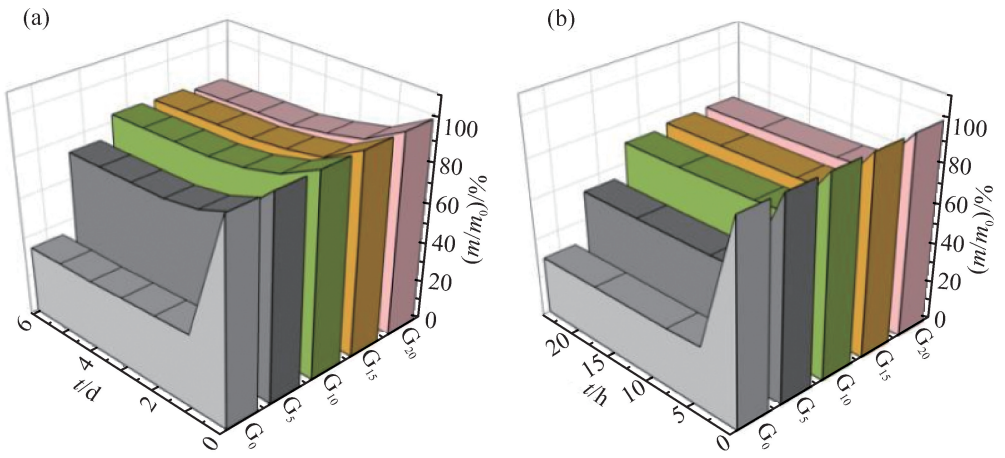


Fig. 11　(a) Water retention rate of $PACGL_1$ hydrogel at room temperature; (b) water retention rate of $PACGL_1$ hydrogel at high temperature

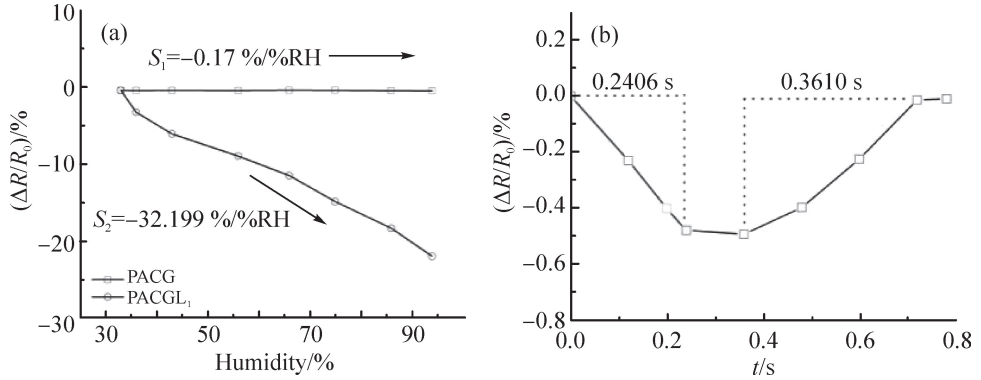


Fig. 12　(a) Humidity sensitivity of $PACG_{10}L_1$ and $PACG_{10}L_0$; (b) respiration response and recovery time of $PACG_{10}L_1$

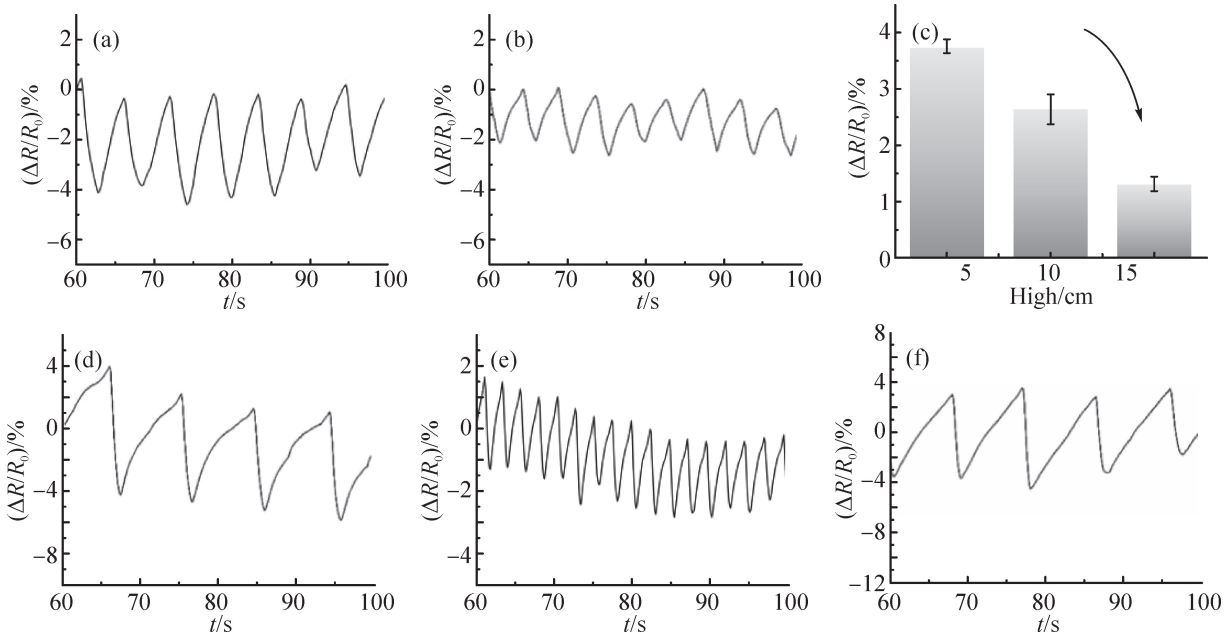


Fig. 13 (a) Monitoring response curve of $PACG_{10}L_1$ humidity sensor to mouth breathing; (b) monitoring response curve of $PACG_{10}L_1$ humidity sensor to nasal respiration; (c) comparison result of the sensor distance test; (d) sensing effect at the breathing frequency of 10 s; (e) sensing effect at a breathing frequency of 3 s; (f) sensing performance at the breathing frequency of 10 s and −20 ℃

对湿度环境中进行测试,计算湿度敏感性。发现 $PACG_{10}L_0$ 的 RH 只有 0.17 %/%,而 $PACG_{10}L_1$ 随着湿度的增加,电阻值明显下降,RH 达 32.199 %/%,表明 LiCl 的添加使 PACGL 具有更高的湿度敏感性,证实 $PACG_{10}L_1$ 在湿度变化时具有快速响应和恢复能力。这是由于氯化锂的加入促进了水凝胶内部离子的移动,增强了其对湿度变化的响应敏感性。通过实验计算了该材料用于呼吸监测时,1 个呼吸周期内的响应和恢复时间,如 Fig.12(b)所示,响应时间为 0.24 s,恢复时间为 0.36 s,说明该材料存在优异的电阻响应性。

众所周知,人体呼出的空气中含有大量的水分子[12]。通过实验,进一步将水凝胶应用于湿度传感中,对人体的呼吸进行监测,结果如 Fig.13(a)和 Fig.13(b)所示,通过嘴巴和鼻子监测气流,分别观察电阻的变化,测试发现,与鼻吸相比,从口中呼出气体的相对湿度较高,口呼吸引起的电信号变化更明显。

为了测试水凝胶用于传感器时的有效工作范围,将呼吸测试的起始距离从 5 cm 扩大到 15 cm,如 Fig.13(c)所示。结果显示,随着距离增加,水凝胶电阻信号变化逐渐减小,但即使远距离依然能够捕捉到呼吸信号的变化。如 Fig.13(d, e)所示,在室温,将 10 s 呼吸 1 次和 3 s 呼吸 1 次产生的响应进行了对比,该水凝胶均能够准确监测呼吸频率的变化;即使在−20 ℃,如 Fig.13(f)所示,凝胶同样具有可靠的监测性能。

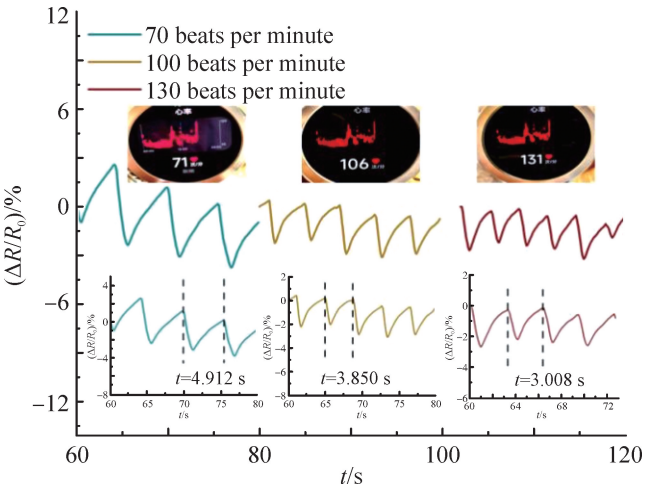


Fig. 14 Respiratory monitoring at different heart rates

除上述呼吸监测外,该材料还能通过呼吸的深度、频率的不同,对人体的心跳速度进行监测,测试不同心跳速度下的呼吸曲线,揭示了呼吸与心跳之间的关联模式。如 Fig.14 所示,心跳 70 时,呼吸 1

循环为 4.91 s;心跳 100 时,1 循环为 3.85 s;心跳 130 时,1 循环缩短为 3.01 s。可得出,心跳频率越快,呼吸频率越大,呼吸 1 循环时间越短。这些结果表明,该材料应用于传感器中,可以实时反馈不同条件下的呼吸状况,对发生呼吸相关的疾病进行预警。

2.9.2　运动监测分析:通过实验计算了水凝胶在不同应变范围内的 GF 值,如 Fig.15(a)所示,在 100% ~ 130% 应变范围内,GF 为 0.95;在 130% ~ 150% 范围内,GF 达 1.64;在 150% ~ 200% 范围内,GF 为 0.83。表明其具有较好的应变敏感性。

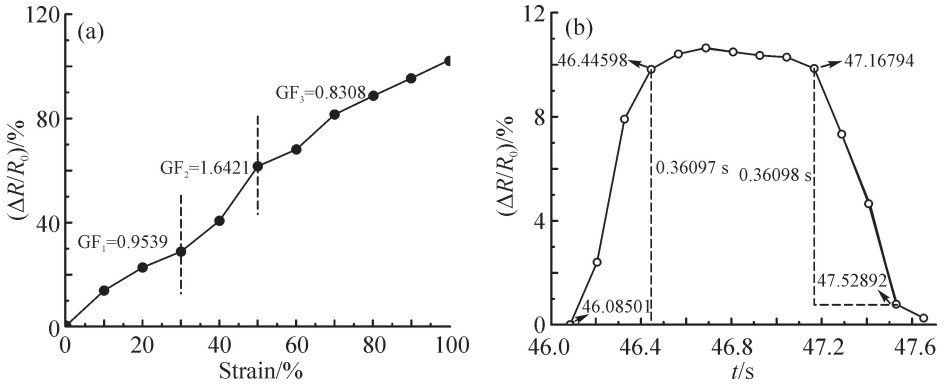


Fig. 15　**(a) Sensitivity coefficient of $PACG_{10}L_1$ hydrogel in different strain ranges; (b) response and recovery time of $PACG_{10}L_1$ hydrogel during wrist bending**

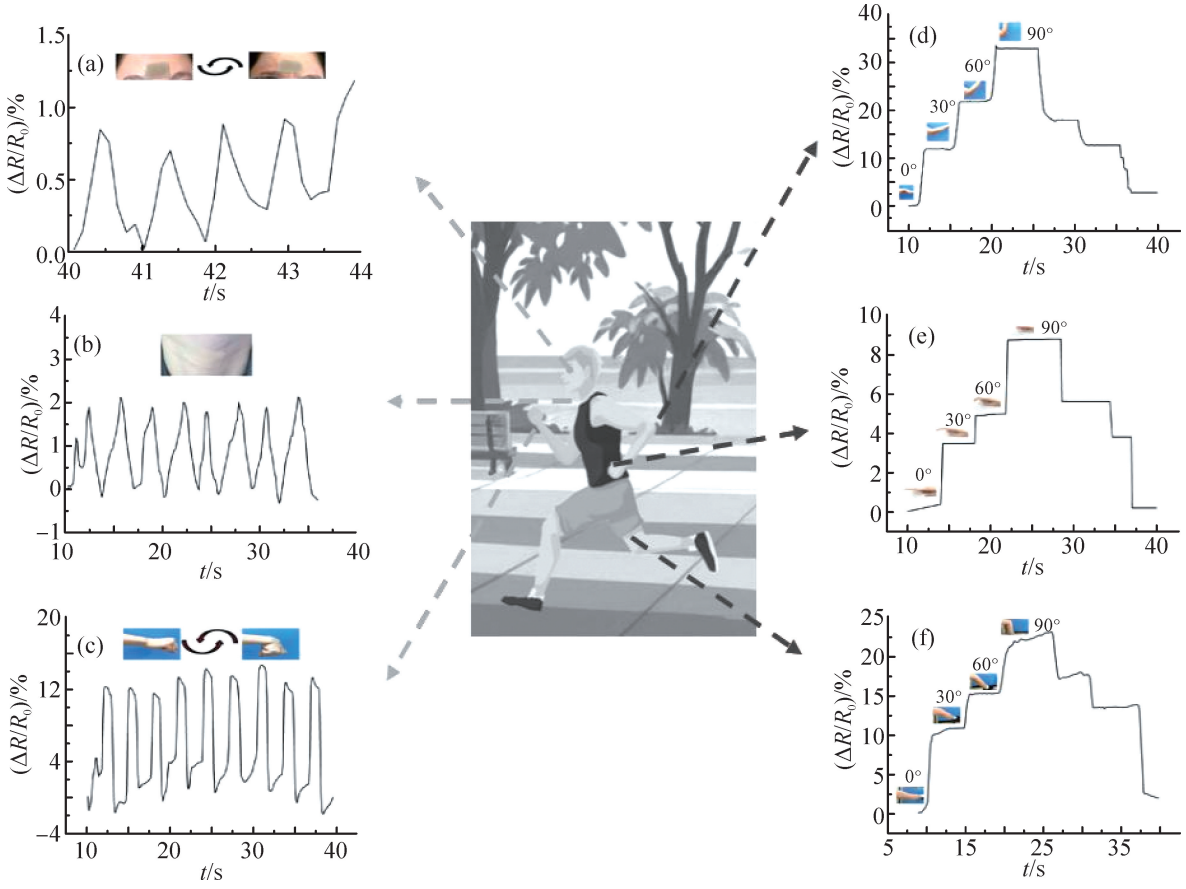


Fig. 16　**Using $PACG_{10}L_1$ hydrogel as a sensor to monitor (a) brow wrinkles, (b) throat swallowing, (c) wrist bending by 90°, (d) elbow bending by 90°, (e) finger bending by 90°, and (f) knees bending by 90°**

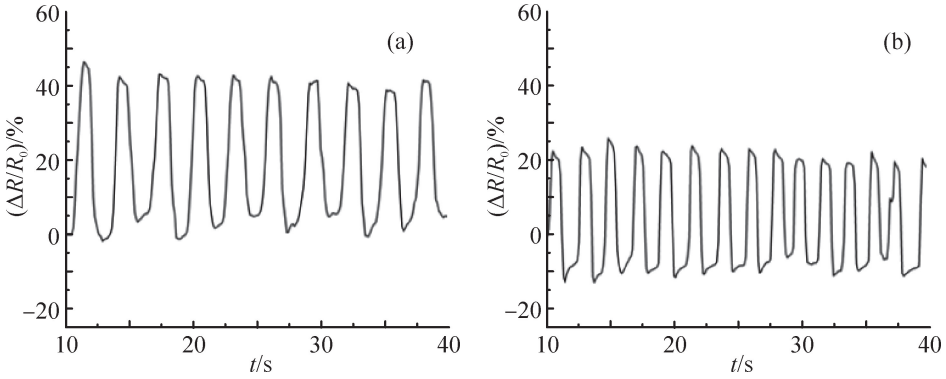


Fig. 17 Using $PACG_{10}L_1$ hydrogel as a sensor to monitor (a) elbow bending by 90° at −20 ℃, and (b) knee bending by 90° at −20 ℃

以手腕弯曲为例,测试该水凝胶在运动监测方面的响应与恢复时间,如 Fig.15(b)所示,手腕进行 1 组弯曲恢复动作,该材料响应与恢复时间均达到 0.36 s。说明其具有较好的监测灵敏性,在监测运动变化方面具有广阔的应用前景。

对于运动监测,还进行了皱眉、咽喉、手腕、手肘、手指和膝盖弯曲等一系列动作,室温条件下如 Fig.16 所示,低温下如 Fig.17 所示。

结果表明,无论室温还是低温条件下,这些动作可被 $PACG_{10}L_1$ 精确捕捉,实时反馈肌肉的活动情况。动作不同,水凝胶产生的相对电阻变化率也不同,例如相比于手指弯曲,手肘弯曲的电阻变化率相对较高,这是由于手肘弯曲时受力面积更大,水凝胶变形程度更深,电阻变化更为明显。另外,对于同 1 个动作相同弯曲程度时,由于运动幅度略有偏差,相对的电阻变化率也会有所区别。此现象更能说明该水凝胶能够捕捉到细微差异,提供精确的活动数据。

3 结论

综上所述,本文成功制备了 PACGL 互穿网络离子导电水凝胶。PVA/PAM 形成物理交联网络作为基本骨架,在此基础上加入 MBAA、光引发剂、TEMED 形成化学交联网络。对制备的材料进行了 FT-IR,TGA 和 SEM 等表征分析。$PACG_{10}L_1$ 水凝胶兼具优异的力学强度(拉伸强度为 513.36 kPa,断裂伸长率为 328%)和导电性(1.49 S/m)的同时,还具备一定的热稳定性和防冻性。PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly/LiCl 水凝胶可用于柔性多功能传感器中,为未来制备医疗和运动监测方面的材料开发开辟了新的思路。

参考文献:

[1] Ma W, Cao W, Lu T, *et al*. Healable, adhesive, and conductive nanocomposite hydrogels with ultra stretchability for flexible sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 58048-58058.

[2] Miao C, Li P, Yu J, *et al*. Dual network hydrogel with high mechanical properties, electrical conductivity, water retention and frost resistance, suitable for wearable strain sensors[J]. Gels, 2023, 9: 224.

[3] Peng W, Han L, Huang H, *et al*. A direction-aware and ultrafast self-healing dual network hydrogel for a flexible electronic skin strain sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 26109-26118.

[4] 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/PVA/PAA double network hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 17-24.

[5] Zhang J, Xue W, Dai Y, *et al*. Double network hydrogel sensors with high sensitivity in large strain range[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2021, 306: 2100486.

[6] Lu C, Qiu J, Zhao W, *et al*. Low-temperature adaptive conductive hydrogel based on ice structuring proteins/$CaCl_2$ anti-freeze system as wearable strain and temperature sensor[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 188: 534-541.

[7] 运晓静. 木质素基电阻式传感器的构建及其应用研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
Yun X J. Study on the construction and application of lignin-based resistive sensor[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.

[8] 吴英伟. 用于人体呼吸监测的湿度传感器制备及其性能研

究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
Wu Y W. Preparation and performance study of humidity sensor for human respiratory monitoring[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.

[9] Zhang S, Li S, Xia Z, *et al*. A review of electronic skin: soft electronics and sensors for human health[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8: 852-862.

[10] Peng W, Han L, Gao Y, *et al*. Flexible organohydrogel ionic skin with ultra-low temperature freezing resistance and ultra-durable moisture retention[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 396-404.

[11] Liu J, Zhao W, Li J, *et al*. Multimodal and flexible hydrogel-based sensors for respiratory monitoring and posture recognition[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 243: 115773.

[12] Lu H, Shi W, Zhang J H, *et al*. Tailoring the desorption behavior of hygroscopic gels for atmospheric water harvesting in arid climates[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2205344.

Preparation and Properties of Dual-Network Ionic Conductive Hydrogel Based on Polyvinyl Alcohol/Polyacrylamide

Li Chen, Li Ai, Shize Zhang, Jingwen Huang, Ming Lei

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, State Ethnic Affairs Commission Key Laboratory of Forest Products Chemistry and Engineering, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi University Engineering Research Center of Low-Carbon and High-Quality Utilization of Forest Biomass, Nanning 530006, China*)

ABSTRACT: At present, flexible wearable sensors are widely used to monitor the data in the process of human breathing and movement, and hydrogel as the core material of flexible wearable sensors, still has some problems such as poor performance. In order to prepare hydrogels with excellent performance through simple synthesis steps and low-cost raw materials, in this paper, calcium chloride ($CaCl_2$), lithium chloride (LiCl) and glycerol (Gly) were added to the hydrogel network of polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylamide (PAM), to prepare a PVA/PAM/$CaCl_2$/Gly/LiCl (PACGL for short) dual-network ionic conductive hydrogel with dual monitoring of humidity and movement by UV curing and repeated freeze-thaw. The structure and properties of the hydrogel were characterized by FT-IR, TGA, SEM and mechanical stretching. The results show that the hydrogel has a honeycomb porous structure with tough and straight holes. It has excellent tensile stress (513.36 kPa) and tensile strain (328%). At the same time, it has good frost resistance and conductivity (1.49 S/m). What is more, it can respond quickly in monitoring, the response time of respiratory monitoring is 0.24 s and the recovery time reaches 0.36 s; in the aspect of motion monitoring, taking wrist bending as an example, the response time and recovery time are both 0.36 s. The hydrogel developed in this paper can be used in flexible multifunctional sensors, which can be used for real-time monitoring of human respiratory frequency and depth, and can also be used for monitoring human motion process.

Keywords: hydrogel; flexible multifunctional; humidity sensing; respiratory monitoring; motion monitoring