http://pmse.scu.edu.cn

基于丝素蛋白双网络水凝胶柔性传感器的构筑及性能

蒋晓鹤, 高宇航, 黄昌桔, 刘海萌, 李丽霞, 刘婵娟
(桂林理工大学 广西有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:导电水凝胶应变传感器通过将机械形变转化为电阻信号实现实时监测功能,其性能优化依赖于力学强度、黏附性、灵敏度及环境适应性的协同提升。针对导电填料分散不均、界面结合弱及功能单一等瓶颈,文中基于“双网络互穿-多功能基团耦合”策略,以甲基丙烯酰化丝素蛋白(SFMA)为凝胶骨架,木质素磺酸钠掺杂的聚苯胺(LS@PANI)为导电基质,形成均匀分散的导电网络。通过聚乙烯醇(PVA)和硼砂(Borax)的动态交联形成第一重凝胶网络,利用紫外光引发 SFMA 双键交联构建第二重互穿网络,成功制备了兼具力学强度、自修复性、自黏附性及高灵敏度的双网络水凝胶柔性传感器 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI。结果表明,当 SFMA 质量分数为 8% 时,水凝胶的拉伸应变达 1206%,拉伸强度为 13.7 kPa,且可承受打结、扭转等复杂形变。水凝胶通过动态硼酸酯键和活性基团(氨基、羧基及邻苯二酚基团)实现了自修复功能及对多种基材的黏附性,能够贴合人体皮肤组织且轻松剥离无残留。此外,该传感器在 0~500% 应变范围内表现出稳定的电阻响应,可精确监测人体关节运动及面部微表情,展示了其在柔性可穿戴传感领域的应用潜力。

关键词:互穿网络水凝胶;自修复;丝素蛋白;聚苯胺;应变传感器
中图分类号:O648.17 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0011-12

柔性传感器因可贴合人体复杂曲面、实时监测生理信号等特性,在医疗健康、运动康复及人机交互等领域展现出广阔应用前景[1,2]。传统传感器多基于硅基等刚性材料,存在力学性能与人体组织失配、灵敏度低等问题,难以满足长期穿戴需求[3]。近年来,以水凝胶为基体的柔性传感器因高柔韧性、生物相容性及功能可调成为研究热点[4,5]。水凝胶的三维网络结构可负载导电组分(如导电聚合物[6,7]、碳材料[8,9]或金属纳米颗粒[10,11]),通过电阻或电容效应实现应变-电信号转换,但其力学性能、环境适应性及多功能集成仍是制约实际应用的关键瓶颈[12]。

尽管水凝胶基传感器研究取得一定进展,但仍面临多重挑战。首先,单一交联网络水凝胶的力学强度与延展性不足,难以承受人体关节的大幅运动;其次,多数水凝胶依赖外源黏合剂实现与皮肤的贴合,界面电阻增加,导致信号失真;此外,材料在反复形变或损伤后难以自修复,且疏水性导电填料(如聚苯胺)易分散不均引发相聚集,导致导电通路断裂及力学性能下降[13]。针对上述问题,研究人员提出双网络结构、动态共价键调控及多功能基团修饰等策略。互穿网络水凝胶可通过刚性/柔性网络协同作用提升力学性能[14],而动态硼酸酯键和氢键等可逆相互作用赋予材料自修复特性[15]。然而,如何在单一体系中兼具高拉伸性、自黏附性及稳定传感性能,仍是亟待突破的难题。

为此,本文基于“双网络互穿-多功能基团耦合”策略,通过甲基丙烯酰化丝素蛋白(SFMA)光交联构建共价网络,结合聚乙烯醇(PVA)-硼砂(Borax)的动态网络的可逆键合,赋予水凝胶高拉伸性(1206%)和自修复能力(91.7%);其次,利用磺化木

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0071
收稿日期: 2025-05-12
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52003064); 广西自然科学基金资助项目(2021GXNSFAA075016, 2020GXNSFAA159009)
通讯联系人: 刘婵娟, 主要从事功能高分子材料研究, E-mail: liuchanjuan@glut.edu.cn

质素掺杂聚苯胺(LS@PANI)为导电基质,优化聚苯胺分散性,构建连续导电通路,赋予水凝胶高灵敏度(GF=1.69)与快速响应能力(180 ms);此外,通过氨基、羧基及邻苯二酚基团的协同作用,实现水凝胶对多种基材及人体皮肤的黏附,成功制备了具有良好力学性能和导电性的双网络水凝胶 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI。实验证明,该水凝胶可捕获从关节运动(如手腕弯曲)至微表情(如眨眼)的生理信号,为运动康复与健康监测提供了一种可行方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(醇解度摩尔分数为 96.0%~98.0%)、碳酸钠(分析纯)、过硫酸铵(分析纯):上海麦克林生化科技股份有限公司;聚乙二醇、溴化锂、甲基丙烯酸缩水甘油酯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;苯胺、硼砂:分析纯,西陇科学股份有限公司;木质素磺酸钠:分析纯,合肥巴斯夫生物科技有限公司;蚕茧:当地市场。

傅里叶变换红外光谱仪:Nexus 470 型,美国 Nicolet 公司;万能拉伸试验机:CMT2103 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;电化学工作站:CHI760E 型,上海辰华仪器有限公司;四探针电阻率测试仪:HPS2661 型,常州海尔帕电子科技有限公司;扫描电子显微镜:SU8600 型,日本 HITACHI 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 蚕丝脱胶:将 10 g 蚕茧浸入 1 L 0.05%碳酸钠溶液中,加热至沸腾并维持 30 min。随后采用 60 ℃去离子水反复清洗 3 次以去除残留丝胶。最后将脱胶蚕丝于 60 ℃烘箱中干燥,获得纯净丝素纤维。

1.2.2 甲基丙烯酰化丝素蛋白的合成:将 10 g 上述脱胶蚕丝在 60 ℃溶于 50 mL 9.3 mol/L 溴化锂溶液中,随后以 0.5 mL/min 的速率向混合物加入 10 mL 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),恒温反应 3 h。反应结束后,将混合体系转移至截留分子量为 3500 的透析袋中,于 4 ℃透析 3 d,期间每 8 h 更换透析液以去除残留溴化锂及未反应的 GMA 单体。纯化后的 SFMA 溶液通过聚乙二醇(PEG)溶液进行浓缩,最后冷冻干燥得到白色产物。

1.2.3 木质素磺酸钠掺杂聚苯胺(LS@PANI)的合成:称取 150 mg 木质素磺酸盐(LS)粉末置于三颈烧瓶中,加入 10 mL 0.1 mol/L 硫酸溶液搅拌至完全溶解。随后缓慢注入 40 μL 苯胺(ANI),持续搅拌至混合均匀。将反应体系转移至冰浴中控温(0~4 ℃),通过恒压滴液漏斗逐滴加入含 120 mg 过硫酸铵(APS)的 10 mL 0.1 mol/L 硫酸溶液,之后常温反应 48 h。反应结束后,将粗产物转移至截留分子量 3500 的透析袋中,透析 48 h,得到纯化的 LS@PANI 复合纳米分散液。

1.2.4 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的制备:首先将聚乙烯醇粉末加入去离子水中,于 95 ℃搅拌至完全溶解,获得透明 PVA 溶液。随后在室温将丝素蛋白甲基丙烯酸酯(SFMA)溶液、LS@PANI 分散液与 PVA 溶液按预设质量比混合,加入光引发剂 2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(I2959,质量分数为 0.5%),持续搅拌形成均相混合溶液(A 液)。另将硼砂溶于去离子水配置成交联剂溶液(B 液)。将 B 液加入 A 液中,室温静置 10 min 诱导 PVA 与硼砂的物理交联,随后用 365 nm 紫外光辐照 15 min,触发 SFMA 分子间双键的光聚合反应,形成兼具物理-化学双网络结构的复合水凝胶 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI(PVA,硼砂和 LS@PANI 的最终质量比为 10%∶1%∶0.6%。SFMA 质量分数分别为 2%,4%和 8%)。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析 SFMA 化学结构。样品与溴化钾(KBr)混合研磨后压制成透明薄片,经干燥处理后进行测试。波数范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率为 8 cm^{-1},累计扫描 32 次以确保信号稳定性。

1.3.2 扫描电子显微镜形貌表征:将 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶经液氮快速冷冻后冻干,导电胶固定样品并喷金,通过场发射扫描电镜(SEM)观察微观形貌。

1.3.3 力学性能测试:采用万能材料试验机对样品进行拉伸力学性能测试。将样品裁切为 40 mm×10 mm×2 mm 的矩形试样,固定于气动夹具中,以 50 mm/min 恒定速率单轴拉伸直至断裂。在室温(25±1)℃进行测试,确保实验条件的一致性。每组样品平行测试 3 次。

1.3.4　黏附性测试:为评估水凝胶的自黏附特性,将水凝胶样品依次接触生物组织(皮肤)与各类基材(橡胶、玻璃、塑料、木材、金属)表面,观察水凝胶与不同基材之间的黏结效果。

1.3.5　自修复性能测试:制备含/不含 LS@PANI 的 2 种水凝胶样品,于室温接触修复 4 min 后观察界面融合状态;同步构建由电池、水凝胶样品和 LED 光源构成的闭环电路系统,通过 LED 亮度变化动态监测材料自修复过程中导电网络的重建行为。使用万能拉伸试验机进一步测试自愈性能,自修复后的水凝胶以 50 mm/min 的拉伸速率进行拉伸测试。自修复效率 $\eta=S_h/S_0$,式中,S_0 和 S_h 分别是原始和愈合水凝胶样品的拉伸强度。

1.3.6　电性能测试:采用电化学工作站对水凝胶的导电特性进行评价。将样品加工为 40 mm×10 mm×2 mm 的条状,两端通过铜导线与电极连接,通过实时监测应变过程中的电阻变化($\Delta R/R_0$,其中 R_0 为初始电阻,R 为形变后电阻)表征材料的压阻响应特性。进一步构建剪切-愈合循环模型,通过电流-时间(I-t)曲线动态追踪材料在机械损伤后导电网络的自修复行为,揭示其导电性能恢复机制。

1.3.7　运动传感测试:将样品裁切为 40 mm×10 mm×2 mm 的条状试样,贴附于人体主要关节(指节、腕部、肘部)及面部微表情区域(颊部、眼角、眉间与唇周),实时监测关节屈伸及微表情引发的电信号变化。通过电阻响应曲线定量评估材料对动态形变的灵敏度与信号稳定性,验证其在可穿戴健康监测中的适用性。

2　结果与讨论

2.1　SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的合成与表征

SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶通过物理-化学双交联网络协同策略分步制备。首先,将聚乙烯醇溶液与甲基丙烯酰化丝素蛋白(制备示意图见 Fig.1)、木质素磺酸钠掺杂聚苯胺及光引发剂(Irgacure 2959)均匀混合,随后加入硼砂溶液,通过 PVA 分子链上的羟基与硼酸根离子动态交联形成第一重物理网络(PVA-Borax)。随后,利用紫外光引发 SFMA 分子链中双键的共价交联,构建第二重化学网络,最终形成互穿双网络结构。SFMA 的合成通过甲基丙烯酸缩水甘油酯对丝素蛋白进行化学修饰实现。如 Fig.2 的 FT-IR 光谱所示,SF 与 SFMA 在 1652 cm^{-1}(酰胺Ⅰ带,C═O 伸缩振动)、1533 cm^{-1}(酰胺Ⅱ带,N—H 弯曲振动)及 1238 cm^{-1}(酰胺Ⅲ带,C—N 伸缩振动)处均显示出丝素蛋白的典型特征峰。在 SFMA 谱图中,951 cm^{-1} 和 1168 cm^{-1} 处新增特征峰分别归属于 GMA 中甲基丙烯酸酯基团的 C═C 面外摇摆振动和 C—O—C 伸缩振动,证实 GMA 成功接枝至 SF 分子链。为验证 LS@PANI 的分散稳定性,将纯 PANI 与 LS@PANI 分别分散于去离子水中静置 48 h(Fig.3)。结果显示,纯 PANI 因疏水性发生显著团聚并完全沉降,而 LS@PANI 仍保持均匀分散状态。这归因于 LS 的磺酸基团与 PANI 分子链间的氢键及静电相互作用有效抑制了 PANI 的团聚,从而提升了其在水凝胶体系中的分散均匀性与导电通路连续性。

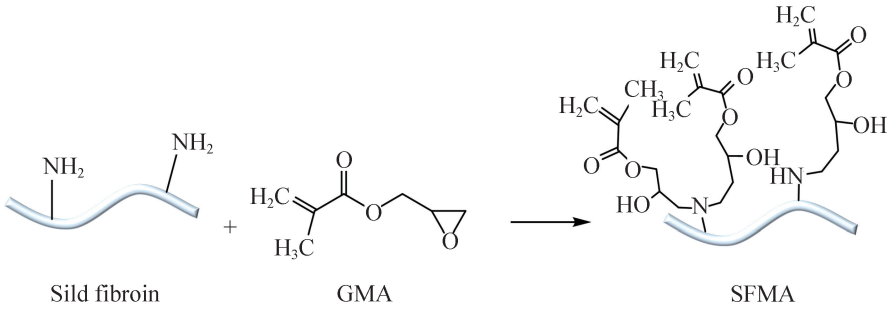


Fig. 1　Synthesis route of SFMA

随后,通过调节甲基丙烯酰化丝素蛋白质量分数(2%,4% 和 8%)制备了 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 复合水凝胶。扫描电镜微观形貌分析显示,水凝胶具有三维多孔网络结构,且随着 SFMA 质量分

数增加，孔径逐渐减小，凝胶网络更致密（Fig.4）。2% SFMA 组网络结构较为疏松，平均孔径为（8.69±1.15）μm，当 SFMA 增加至 4% 时，交联位点增多使孔径缩减至（5.52±1.30）μm，8% SFMA 的水凝胶网络最致密，具有最小平均孔径（（2.39±0.73）μm）。这种结构变化是因为 SFMA 含量增加，交联点增多，从而能形成更致密的网络结构，赋予材料更优的力学性能。

2.2 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的力学性能分析

SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的力学性能是其用于柔性传感领域的核心基础。如 Fig.5（a~d）所示，该水凝胶具有良好的可拉伸性，且水凝胶在打结与扭曲状态下均保持结构完整，未出现裂纹或界面分层，表明其动态硼酸酯键可逆断裂-重组机制赋予材料柔韧性与抗剪切能力。进一步通过负载测试验证其力学强度，水凝胶可稳定承载 50 g 砝码（Fig.5（e）），是其自身质量的 10 倍。同时双向动态拉伸显示其均匀形变行为，可形成水凝胶薄膜，进一步验证了其延展性能（Fig.5（f））。

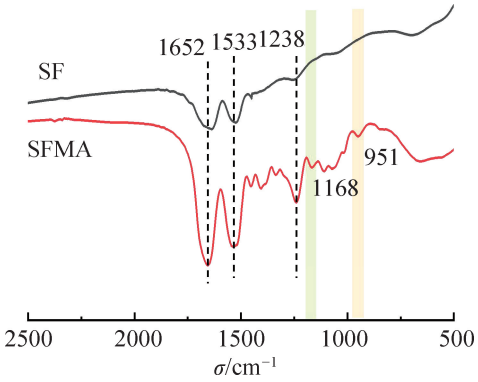


Fig. 2 FT-IR spectra of SF and SFMA

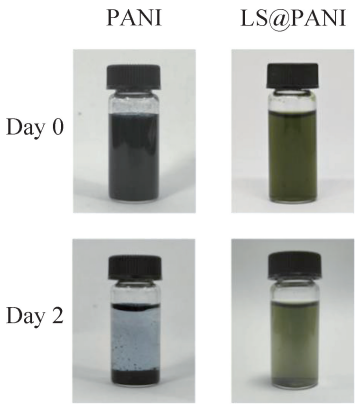


Fig. 3 Stability of PANI and LS@PANI solutions in deionized water

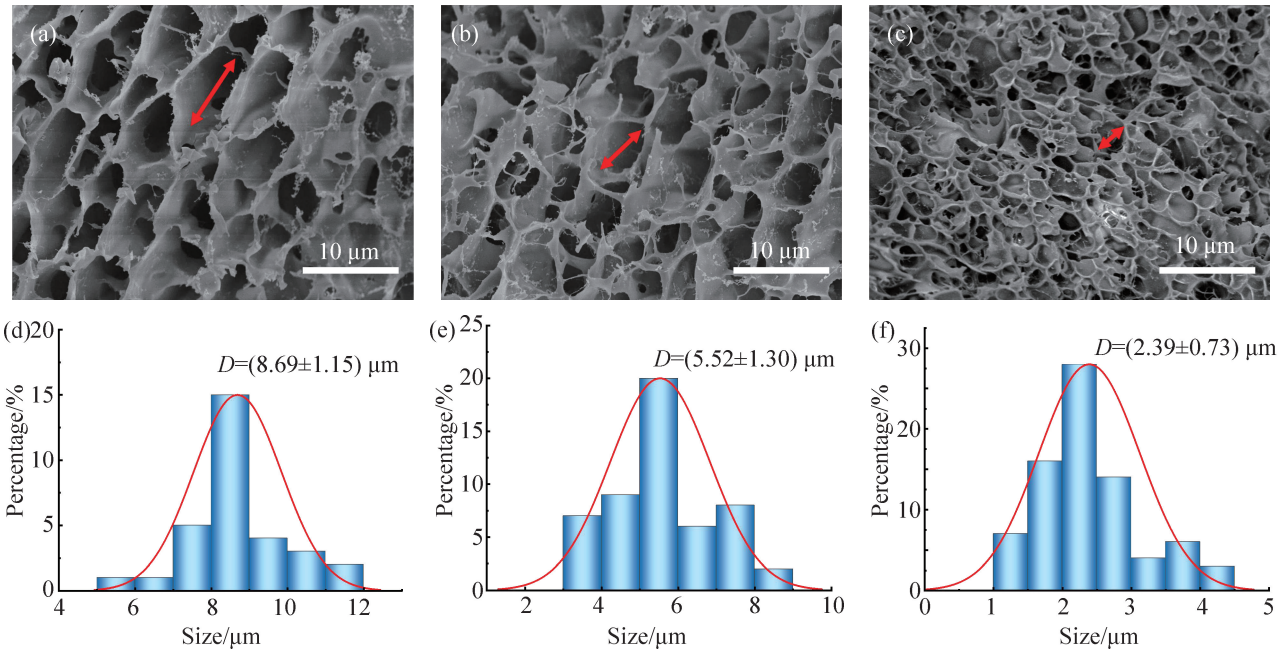


Fig. 4 SEM images of freeze-dried SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogels at different SFMA mass fractions and the corresponding pore size distribution diagrams: (a, d) 2% SFMA; (b, e) 4% SFMA; (c, f) 8% SFMA

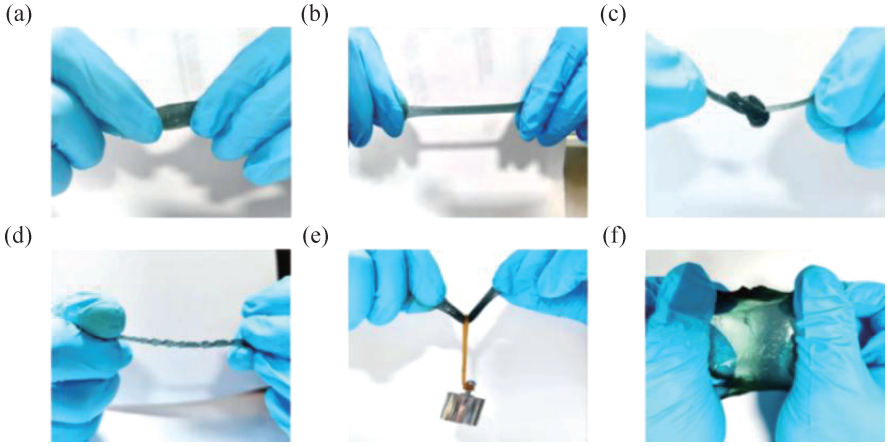


Fig. 5　Mechanical properties of SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogel (8% SFMA): (a) before and (b) after stretching; (c) knotting; (d) twisting; (e) bearing 50 g weight for a few yards; (f) stretching

进一步通过万能试验机采用单轴拉伸测试对 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的力学性能进行测试。如 Fig.6(a, b)所示,当 SFMA 含量从 2% 增至 8%时,材料拉伸强度从 2.6 kPa 提升至 13.7 kPa,弹性模量由 1.6 kPa 增至 8.7 kPa,断裂伸长率从 703%提高至 1206%,韧性值从 18.6 kJ/m^3 增加至 151 kJ/m^3。这归因于 SFMA 分子中双键的光聚合反应诱导形成的致密共价网络,其通过限制分子链滑移增强能量耗散能力,而动态硼酸酯键的可逆性则维持了材料的延展性。基于力学性能测试结果,后续实验选定 8% SFMA 作为最佳组分进行功能验证。

2.3　SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的黏附性能分析

水凝胶的黏附性能是其作为柔性传感器的重要特征,直接影响其与人体或基材的界面适配性,以确保共形接触和高保真传感。如 Fig.7 所示,SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶可牢固粘接于皮肤、橡胶、玻璃、塑料、金属及木材等多种基材表面,且在人体皮肤表面剥离后无残留,展现了对不同基材的黏附能力。这种黏附性源于材料中多重分子间相互作用的协同效应,SFMA 分子链上的羧基(—COOH)与氨基(—NH_2)可与基材表面羟基(—OH)、氨基或羧基形成氢键或动态共价键;同时木质素磺酸钠中的邻苯二酚基团通过氢键作用与极性基材结合,并通过金属配位键与金属表面形成稳定界面;动态硼酸酯键的可逆断裂-重组机制使黏附过程具备可控性,剥离时界面作用力可逆释放,避免残留或基材损伤。上述协同作用机制赋予水凝胶多功能黏附特性,使其能够适应复杂穿戴环境,尤其在动态运动监

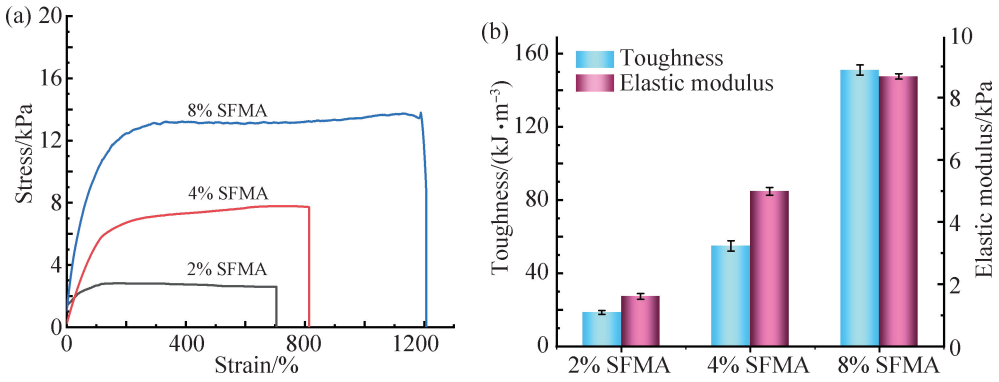


Fig. 6　(a) Stress-strain curves of SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogels with different mass fractions of SFMA; (b) corresponding toughness and elastic modulus

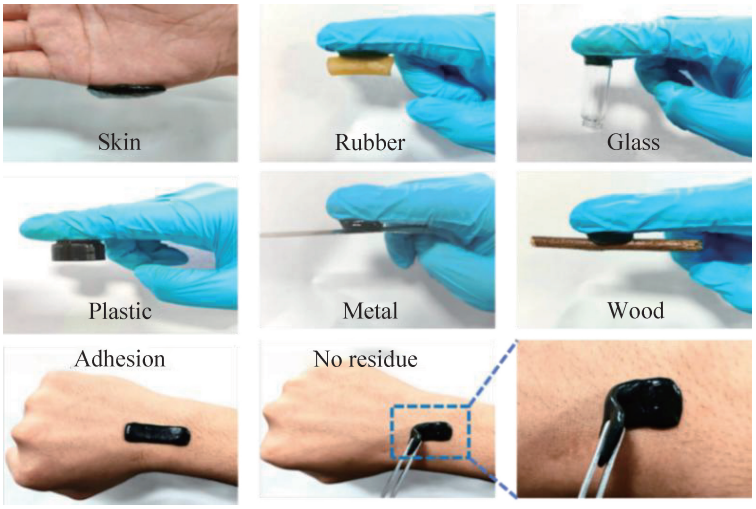


Fig. 7 Photographs of SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogel adhesion to different substrates (skin, rubber, glass, plastic, metal and wood) and adhesion and peeling of skin tissue at the wrist

测中保持信号稳定性。

2.4 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的自修复性能分析

SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的自修复性能是其在实际应用中长期稳定性的关键保障。如 Fig.8(a)所示,首先分别制备了含/不含 LS@PANI 的水凝胶,将 2 片水凝胶界面处紧密接触,室温静置 4 min 后,界面完全融合并可稳定承载 50 g 砝码,且拉伸形变无界面断裂,表明其网络结构的动态可逆性。进一步通过定量分析验证修复效率,将 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶样品进行切割,之后通过界面紧密接触进行修复,分别测试原始样品及修复 5 min,30 min 和 60 min 后的力学性能(拉伸速率为 50 mm/min)。如 Fig.8(b, c)所示,自修复水凝胶的拉伸强度和应变随着时间延长而逐渐增强,修复 60 min 后,水凝胶的拉伸强度与应变分别恢复至原始值的 91.7%。这种自修复特性源于 PVA 分子链羟基与硼砂形成的动态硼酸酯键,其可逆断裂-重组机制能够快速恢复材料的网络完整性,有助于提升柔性传感器在动态形变或意外损伤时的使用寿命,为其在电子皮肤、健康监测等领域的长期应用提供了支持。

2.5 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的导电性能分析

良好的导电性是柔性传感器的基础性能。为系统探究其导电行为,本文通过对比含/不含 LS@PANI 的体系,揭示了导电填料对材料电学性能的调

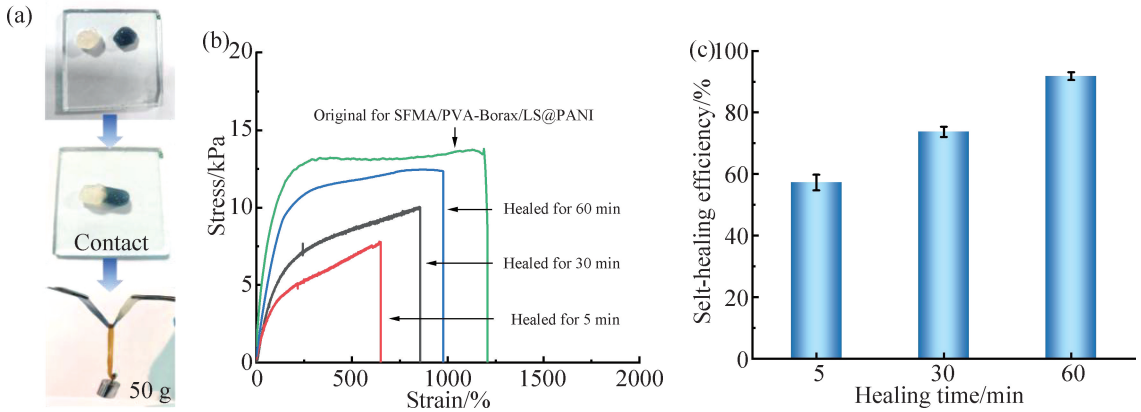


Fig. 8 (a) Photograph of hydrogel cut, contacted and repaired for 4 min after load bearing; (b) stress-strain testing of hydrogels at different healing time; (c) self-healing efficiency of hydrogels at different time points

控机制。如 Fig.9(a)所示,SFMA/PVA-Borax 基体水凝胶的电导率为 0.026 S/m,而引入 LS@PANI 导电填料后电导率提升至 0.162 S/m(提升约 6.2 倍),这归因于 LS@PANI 在动态网络中的均匀分散及其连续导电通路的形成。木质素磺酸钠的磺酸基团通过静电作用与聚苯胺分子链结合,有效抑制了 PANI 的团聚,同时邻苯二酚基团与动态硼酸酯键的协同作用增强了导电填料的界面相容性,从而优化了电子传输效率。

灵敏度是评估传感性能的另一关键因素,柔性传感器的灵敏度可以通过相对电阻变化($\Delta R/R_0$)与应变曲线的斜率计算得到的灵敏度系数(GF)来确定。对 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶应变传感器的灵敏度进行测试与表征,结果如 Fig.9(b)所示。水凝胶的($\Delta R/R_0$)值随着应变的增加而增加,在 0~150%,150%~350% 和 350%~500% 应变区间的灵敏度系数分别为 0.55,1.10 和 1.69。在低应变阶段(0~150%),导电网络的弹性形变主导电阻变化,LS@PANI 的存在与动态硼酸酯键的可逆重组维持了导电通路的连续性,GF 值呈现稳定线性响应;随着应变增大至 150%~500%,动态键断裂导致电子传输路径增加,同时 SFMA 共价网络取向引起隧穿效应减弱,电阻变化速率加快,GF 值呈现线性增长趋势,说明 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶传感器具备高灵敏度稳定性。

为验证水凝胶自修复过程中的电学性能,本文构建了闭环电路系统进行实时监测。如 Fig.10 所示,初始状态 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶导电性能优异,LED 呈现高亮状态;当水凝胶被切断后电路中断,LED 熄灭。经界面接触自修复后,动态

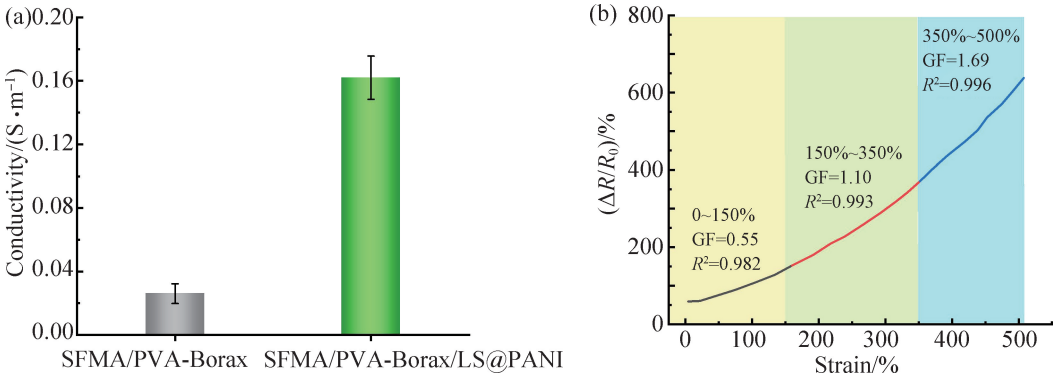


Fig. 9　(a) Conductivity of SFMA/PVA-borax and SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogels; (b) relative resistance changes and corresponding gauge factors variation with successive tensile strain from 0 to 500%

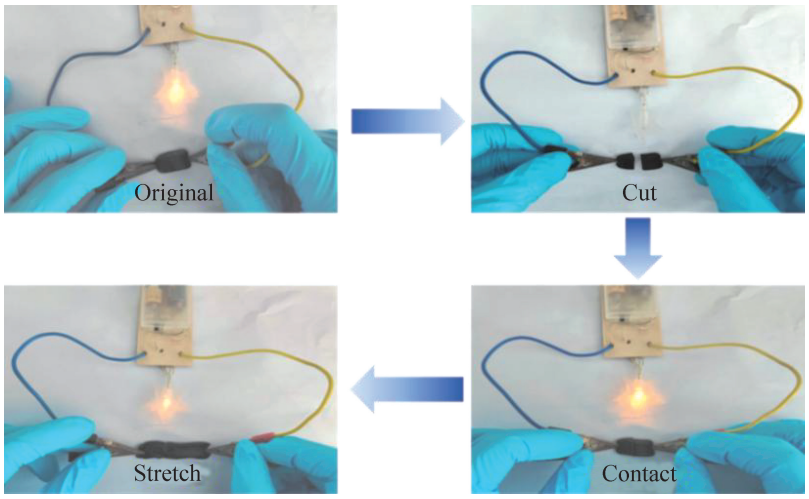


Fig. 10　Change in LED bulb brightness before and after hydrogel self-healing

硼酸酯键的可逆重组机制重建导电网络，LED 亮度恢复至原始状态。进一步对修复后的水凝胶施加拉伸应变，其电阻随形变增大（长度增加、截面积减小），导致 LED 亮度显著降低，证明水凝胶在自修复后仍能保持之前的电性能。

为评估材料自修复后的导电稳定性，对水凝胶进行 6 次切割-修复循环测试。如 Fig.11(a)所示，每次切割均导致电路断路，电流骤降至基线水平，界面接触后动态硼酸酯键重组使导电网络快速恢复，电流恢复至初始值的 98% 以上，且 6 次循环均保持稳定恢复，证实材料具有多循环自修复性能。进一步通过瞬态拉伸实验表征响应速度（Fig.11(b)），施加 20% 瞬时应变时，SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 的响应时间与恢复时间分别为 180 ms 和 153 ms。这种毫秒级响应特性源于动态网络的快速重构能力与导电通路的高效恢复特性，与人体皮肤神经信号的传导速度（50～200 ms）相似[16]。上述结果表明，SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的自修复电学性能可满足可穿戴设备对实时生物信号监测的需求。

2.6 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶的传感性能分析

为系统表征 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶传感器的传感性能，本文从应变响应、动态速率适应性及长期循环稳定性展开分析。首先评估了其不同应变条件下的电阻响应特性。如 Fig.12(a)所示，该传感器在 100% 和 150% 应变条件下均表现出稳定的电阻响应重复性，且相对电阻变化率与应变幅度呈正相关趋势。进一步考察不同拉伸速率（25～200 mm/min）对传感性能的影响（Fig.12(b)），实验结果表明，各速率下 $\Delta R/R_0$ 曲线波动幅度小于 5%，表明其具有动态响应稳定性，这得益于动态网络的快速重构能力。为验证材料的长期工作性能，对水凝胶实施 100 次 100% 应变循环拉伸测试，结果显示，经循环加载后 $\Delta R/R_0$ 响应轨迹仍保持高度一致（Fig.13）。

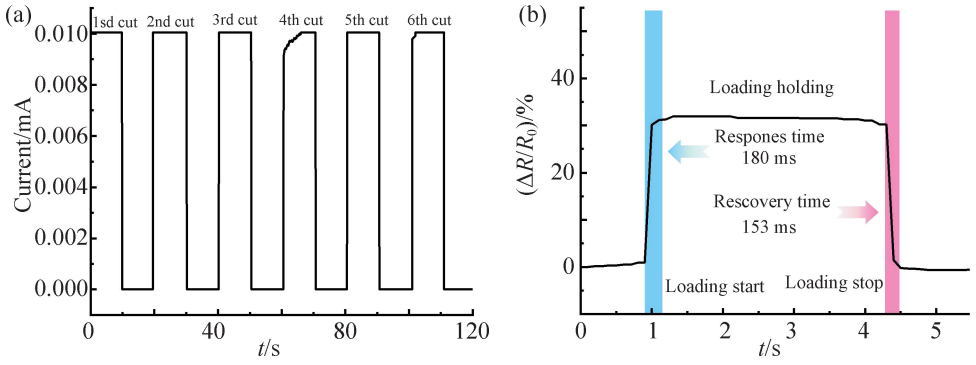


Fig. 11 (a) Current changes in SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogel during six cut-heal cycles at the same location; (b) response time and recovery time of hydrogel at 0.1 V

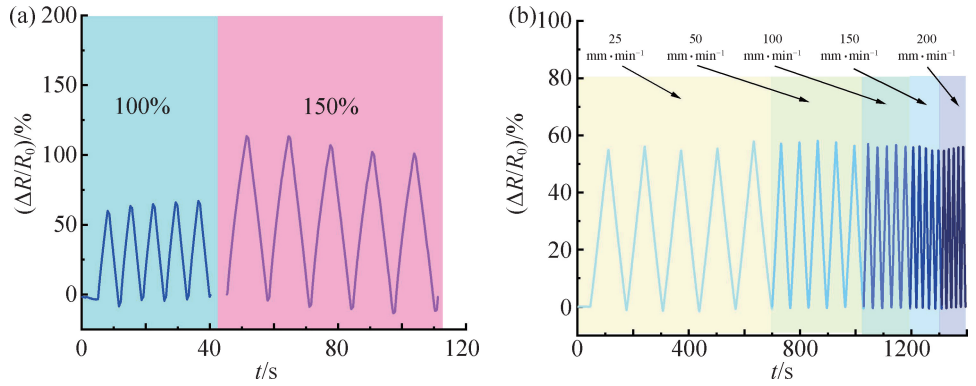


Fig. 12 (a) Relative resistance changes of hydrogel sensors at strains of 100% and 150%; (b) relative resistance changes of hydrogel at different strains (25%～200%)

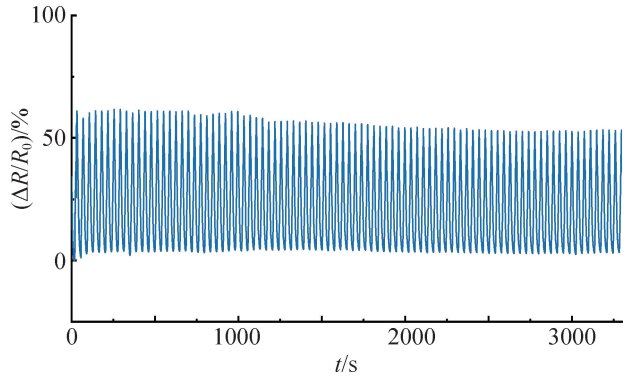


Fig. 13　Relative resistance change of hydrogel at a strain of 100% for 100 loading-unloading cycles

上述实验结果共同表明,SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶传感器在工作范围内具有良好的耐用性和稳定的传感性能,在健康监测与智能穿戴领域具有一定的应用潜力。

SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶传感器具备良好的灵敏度(GF = 1.69)、较快的响应速度(180 ms)及循环稳定性(100 次循环波动率<5.2%),在人体运动实时监测中具有应用潜力。为验证其传感性能,将水凝胶传感器直接贴附于人体手指关节,通过实时监测动态形变引发的电阻变化实现运动信号捕获。实验结果如 Fig.14(a)所示,当手指弯曲角度由 0°逐步增至 30°,60°和 90°时,传感器电阻变化率与关节活动幅度呈正相关,且响应恢复时间与关节运动同步,表明传感器可以根据电阻变化区分人类手指的弯曲程度,具有应用于人工智能机器人和医疗

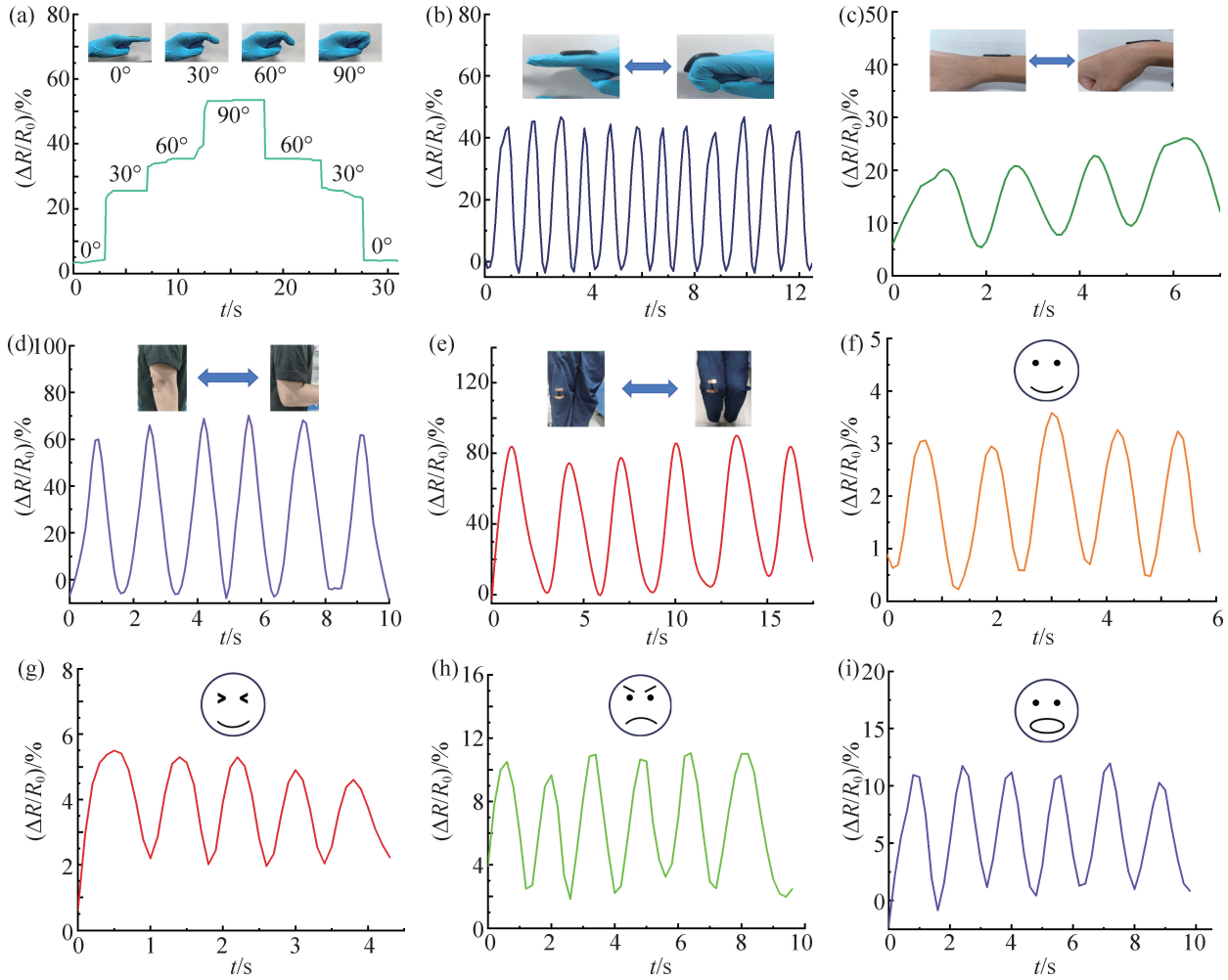


Fig. 14　Relative electrical resistance of SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogel for (a) finger bending angles (0°, 30°, 60° and 90°), (b) finger joint movement, (c) wrist joint movement, (d) elbow joint movement, (e) knee joint movement, (f) smiling, (g) blinking, (h) frowning, and (i) mouth opening

健康监测设备领域的潜在可能。进一步将传感器贴附于腕部、肘关节及膝关节等高频活动部位，监测0°~90°弯曲过程的电学响应(Fig.14(b~e))，观察到类似的可重复和稳定的相对电阻变化，表明传感器对不同关节运动模式具有普适性响应。上述结果证明，该水凝胶传感器可精准识别人体关节运动幅度差异，其响应特性与信号稳定性满足复杂人体运动监测需求。

此外，为进一步探究传感器对细微运动的响应特性，将其贴附于面部敏感区域(脸颊、眼角、眉间、嘴角)，系统研究微笑、眨眼、皱眉及张嘴等微表情引发的电阻响应特性。如 Fig.14(f~i)所示，微笑与眨眼过程因眼周及颊部肌肉活动幅度较小，传感器记录的相对电阻变化率较低($\Delta R/R_0<12\%$)；而眉间皱眉与嘴角张大动作由于皮肤牵拉幅度较大，从而产生较大形变，其 $\Delta R/R_0$ 值提升至 10% 以上。尽管脸颊的面部表情肌肉活动幅度较小(微米级形变)，相对电阻变化的峰值降低，但传感器仍精准识别并稳定输出响应信号，表明 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶传感器具有较高的灵敏度，不仅能捕捉大尺度关节运动，还可以实现动态微表情追踪。

为评估自修复后的传感器的传感性能稳定性，对修复后的 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI 水凝胶再次进行多关节运动响应测试。首先将水凝胶传感器切割后通过动态硼酸酯键自修复机制重建网络，随后将其贴附于手指、腕部、肘关节及膝关节等部位，监测0°~90°弯曲过程的相对电阻变化。如Fig.15(a~d)所示，经自修复后水凝胶传感器在同关节运动中仍能区分不同运动幅度，且其信号变化与原始传感器相似，相对电阻变化约为原始水凝胶的 90%。自修复后传感器的信号输出与原始传感器较为一致，这归因于动态硼酸酯键的可逆重组机制及 LS@PANI 导电通路的快速恢复能力。上述结果表明，该水凝胶在自修复后仍能保持稳定的传感性能，为其在运动康复监测、人机交互及健康管理等领域的应用提供了依据。

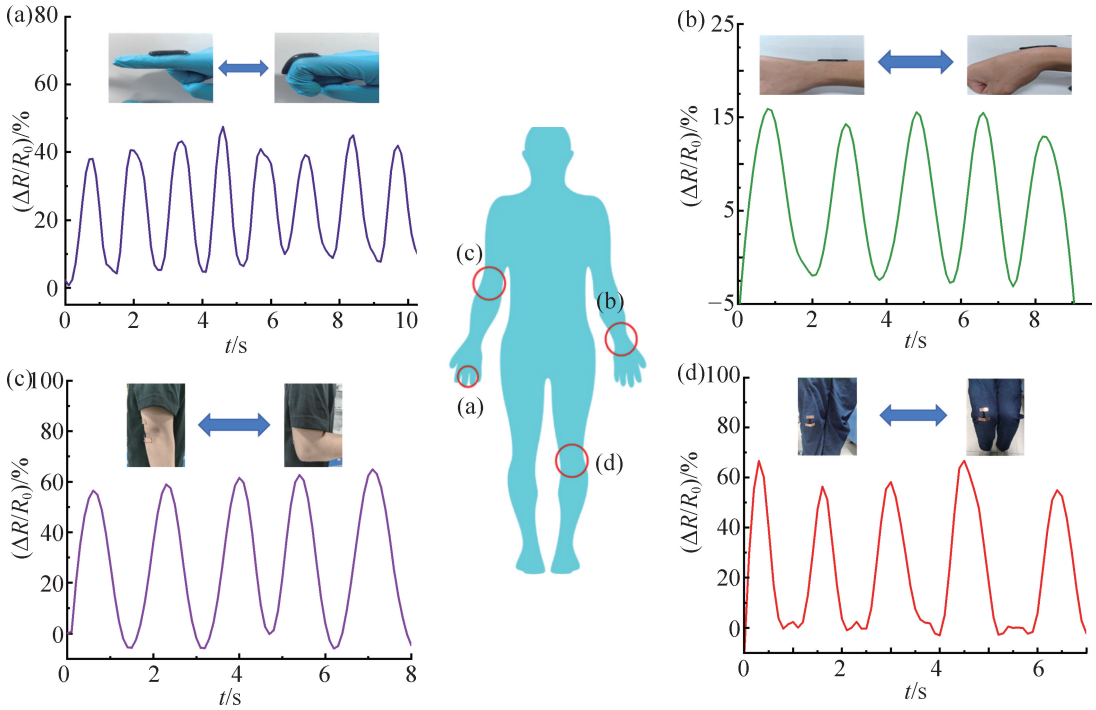


Fig. 15 Relative resistance changes curves of (a) finger joint movement, (b) wrist joint movement, (c) elbow joint movement, and (d) knee joint movement after 4 min of SFMA/PVA-borax/LS@PANI hydrogel self-healing

3 结论

本文基于“双网络互穿-多功能基团耦合”策略，制备了集延展性、自修复能力及传感性能于一体的水凝胶柔性传感器 SFMA/PVA-Borax/LS@PANI。

材料通过光交联 SFMA 的刚性共价网络与 PVA-Borax 的动态网络的互穿结构协同增韧,在 SFMA 含量为 8%时,实现 1206%的断裂伸长率和 13.7 kPa 的拉伸强度。动态硼酸酯键赋予材料自修复能力,4 min 内可恢复力学性能与传感功能。SFMA 的氨基、羧基与 LS@PANI 的邻苯二酚基团协同作用,实现了水凝胶对多种基材的黏附和无残留剥离。得益于 LS 对 PANI 的分散作用,传感器内部形成均匀导电网络,在 0~500%应变范围内响应线性度(R^2)可达 0.996,灵敏度为 1.69,响应速度(180 ms)优异,且 100 次 100%应变循环后电阻波动率<5%。实验证实,该传感器能监测从大幅度关节运动到微小面部表情的生理信号,且在机械损伤修复后保持稳定的信号输出,为开发兼具力学韧性与环境适应性的柔性器件提供了方案。

参考文献:

[1] 彭玉鑫, 陈雪垠, 章阳坤. 柔性电子材料与器件在可穿戴传感领域的发展现状、挑战与创新策略[J]. 材料工程, 2024, 52(8): 42-58.
Peng Y X, Chen X Y, Zhang Y K. Current status, challenges, and innovative strategies of flexible electronic materials and devices in field of wearable sensing[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(8): 42-58.

[2] Peng M, Wen Z, Sun X. Recent progress of flexible photodetectors based on low-dimensional Ⅱ-Ⅵ semiconductors and their application in wearable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2211548.

[3] Xu Y, Hu X, Kundu S, *et al*. Silicon-based sensors for biomedical applications: a review[J]. Sensors, 2019, 19: 2908.

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

[5] 姜旻, 郝雪芳, 叶磊, 等. 聚 N-羟乙基丙烯酰胺-明胶基水凝胶传感器的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 149-158.
Jiang M, Hao X F, Ye L, *et al*. Preparation and properties of poly (N-hydroxyethyl acrylamide)-gelatin-based hydrogel sensor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 149-158.

[6] Zhao L, Li X, Li Y, *et al*. Polypyrrole-doped conductive self-healing composite hydrogels with high toughness and stretchability[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 1273-1281.

[7] Zhao L, Tang N, Wang X, *et al*. Conductive polyaniline hydrogel featuring high toughness and low hysteresis[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2025, 43: 581-587.

[8] Deng X, Xie S, Wang W, *et al*. From carbon nanotubes to ultra-sensitive, extremely-stretchable and self-healable hydrogels[J]. European Polymer Journal, 2022, 178: 111485.

[9] Yang S, Pan J, Fu H, *et al*. Preparation of carbon-based conductive hydrogels and their potential for promoting nerve regeneration[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2025, 8: 185.

[10] Zhao Y, Zhao K, Qian R, *et al*. Interfacial engineering of liquid metal nanoparticles for the fabrication of conductive hydrogels: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150197.

[11] Jiang L, Liu Z, Liu J, *et al*. Supramolecular lignin-containing hydrogel for flexible strain sensor via host-guest interaction and dynamic redox system[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 192: 116083.

[12] Zhu G, Javanmardia N, Qian L, *et al*. Advances of conductive hydrogel designed for flexible electronics: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136115.

[13] Liu R, Bi S, Zhang L, *et al*. Flexible and antibacterial conductive hydrogels based on silk fibroin/polyaniline/AgNPs for motion sensing and wound healing promotion under electrical stimulation[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2024, 12: 10346-10356.

[14] Wei Z, Liao Y, Liu T, *et al*. Design of sustainable self-healing phase change materials by dynamic semi-interpenetrating network structure[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2312019.

[15] Ding X, Fan L, Wang L, *et al*. Designing self-healing hydrogels for biomedical applications[J]. Materials Horizons, 2023, 10: 3929-3947.

[16] Macefield G G, Burke S. Conduction velocities of muscle and cutaneous afferents in the upper and lower limbs of human subjects[J]. Brain, 1989, 112: 1519-1532.

Construction and Performance of Flexible Sensors Based on Silk Fibroin Dual-Network Hydrogel

Xiaohe Jiang, Yuhang Gao, Changju Huang, Haimeng Liu, Lixia Li, Chanjuan Liu
(*Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

ABSTRACT: Conductive hydrogel strain sensors achieve real-time monitoring functions by converting mechanical deformation into electrical resistance signals, and their performance optimization relies on the synergistic enhancement of mechanical strength, adhesion, sensitivity and environmental adaptability. Aiming at the bottlenecks of uneven dispersion, weak interfacial bonding, and single function of conductive fillers, this study is based on the "dual network interpenetration-multifunctional group coupling" strategy. Methacrylated silk fibroin (SFMA) was used as gel backbone, while sodium lignosulfonate-doped polyaniline (LS@PANI) was employed as conductive matrix, resulting in the formation of a homogeneously dispersed conductive network. The first gel network was formed through dynamic cross-linking of polyvinyl alcohol (PVA) and borax, while the second interpenetrating network was constructed via UV-induced cross-linking of SFMA double bonds. The resulting SFMA/PVA-Borax/LS@PANI hydrogel sensor integrates mechanical performance, self-healing properties, self-adhesion, and high sensitivity. Experimental results demonstrate that with 8% SFMA mass fraction, the hydrogel achieves a tensile strain of 1206% and tensile strength of 13.7 kPa, while maintaining complex deformations such as knotting and twisting. Self-healing functionality is enabled by dynamic borate ester bonds, and robust adhesion to diverse substrates is attributed to active groups (amino, carboxyl, and catechol groups), allowing conformal attachment to human skin and residue-free detachment. Furthermore, with a stable resistance response across 0~500% strain and the capability to monitor both joint movements and facial micro-expressions, the sensor highlights its application potential in the field of flexible wearable sensing.

Keywords: interpenetrating network hydrogel; self-healing; silk fibroin; polyaniline; strain sensor