http://pmse.scu.edu.cn

聚苯胺和聚氨酯增强深共晶凝胶的制备及其应变传感性能

刘 帅, 赵 薇, 文 肖, 王海波, 王 双, 杜宗良
(四川大学 轻工科学与工程学院, 四川 成都 610040)

摘要: 低共熔溶剂(DES)作为离子液体(ILs)的绿色替代品,可用于制备共晶凝胶(Dgel)。该共晶凝胶在柔性传感材料领域的应用引起了人们的广泛关注。然而,如何让 DGel 在具有高力学强度的同时保持高灵敏度仍然是一个巨大的挑战。文中基于聚苯胺(PANI)纳米棒力学和电学增强,及聚氨酯(PU)共价力学增强策略,制备了具有互穿网络结构的聚丙烯酸(PAA) DGel。该 Dgel 具有可调的 1.07~7.44 MPa 的拉伸强度和 263%~3143% 的断裂伸长率,在 180%~700% 的应变范围内表现出极高的灵敏度(GF=8.71)、102 ms 的响应速度及 275 ms 的恢复速度和循环稳定性,作为应变传感器展现出优异的机电性能。研究为高性能柔性应变传感材料的制备提供了有效策略。

关键词: 共晶凝胶;应变传感器;聚苯胺;聚氨酯增强
中图分类号: TQ427.2^{+}6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0145-11

柔性应变传感材料因具有优异的力学和电学性能受到广泛关注,并因其在人体健康监测、人机交互、软体机器人、电子皮肤与智能可穿戴设备等领域的广阔应用前景而备受重视[1-5]。在众多柔性传感材料中,导电水凝胶具有优异的导电性,已有大量用作应变、温湿度等柔性传感器的研究报道。Du 等[6]将功能化腺嘌呤分子和壳聚糖接枝聚苯胺合成导电水凝胶,制备了可用于信息传输和手语识别的柔性传感器;王吉楠等[7]制备了溴化锂/聚乙烯醇导电水凝胶,其具有良好的拉伸性和耐疲劳性;张姗姗等[8]将 NaCl 引入聚乙烯醇/聚丙酰胺双网络水凝胶中,采用一锅法制备了 PVA/PAM/NaCl 导电水凝胶。但导电水凝胶存在力学强度低和水低温结冰及高温蒸发等局限性,大大限制了其作为传感材料的应用。针对水凝胶的不足,离子液体(IL)具有的极低熔点和挥发性以及良好的离子导电性和化学稳定性提供了解决方案,将 IL 作为介质替代水或将可聚合 IL 与其它单体共聚可得到性能优异的离子凝胶并应用于柔性传感材料。然而,IL 价格昂贵且毒性较大。因此,必须谨慎选择 IL 制备离子凝胶。

低共熔溶剂(DES),也称深共晶溶剂,是一类与 IL 相关的新兴绿色溶剂,其具有许多与 IL 相似的特性,包括挥发性极小、离子电导率好、可燃性低及耐化学性能优异等。与传统的 IL 相比,DES 易于制造,更便宜且更安全,比 IL 具有更多优势[9-10]。利用 DES 可制备出共晶凝胶(DGel),共晶凝胶具备 DES 性质的同时又具有聚合物良好的力学性能、光学透明性和高离子电导率[11-14],这使得 DGel 在柔性传感领域有许多新的应用。Wang 等[15]使用甜菜碱和乙二醇制备了 DES,在过硫酸铵存在下与丙烯酸单体聚合,制备了具有自修复性能的 PAA 基 DES;陈梦杰等[16]以甜菜碱、衣康酸、丙烯酰胺和细菌纤维素为原料,开发了一种具有高拉伸强度的 DES 凝胶,可用于智能穿戴领域。

尽管如此,现有 DGel 体系在柔性应变传感应用中仍面临明显瓶颈。其一,材料整体力学性能有限,

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0117
收稿日期: 2026-02-14
通讯联系人: 杜宗良, 主要从事乳液聚合、高性能水性涂料、水性聚合物纳米复合材料、功能高分子材料、纺织品功能整理等方面的研究, E-mail: dzl407@163.com;
王双, 主要从事生物基胶粘剂的合成和应用、柔性电子器件的设计和制备等方面的研究, E-mail: shuangshine7@scu.edu.cn

难以满足大变形和反复拉伸的服役需求;其二,传统通过提高交联密度来增强凝胶强度的方法,往往会显著牺牲材料的伸长率和柔顺性,导致强度与延展性难以兼顾;其三,作为应变传感材料,DGel 不仅需要优异的力学性能,还需在变形过程中保持稳定且灵敏的电学响应,因此,如何实现力学性能、延展性与导电性能的协同优化,仍是当前研究中的关键挑战。

基于此,本文提出了一种双端碳碳双键封端聚氨酯(PU)大分子交联剂与聚苯胺(PANI)协同增强的共晶凝胶构筑策略。采用双键封端 PU 作为大分子交联剂,旨在利用其柔性链段和可聚合端基缓解传统小分子高交联密度带来的网络脆化问题,从而在增强凝胶网络稳定性和承载能力的同时保持较高的延展性。引入 PANI,不仅可利用其本征导电性提升凝胶的电学响应能力,还可通过其与 DES 及聚丙烯酸(PAA)网络之间的多重相互作用增强体系的结构协同性。为此,以氯化胆碱为氢键受体、乙二醇为氢键供体构建 DES 作为聚合介质,以丙烯酸(AA)、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、PANI 和双键封端 PU 为主要原料,通过紫外引发聚合制备得到以 PAA 为主体骨架、PU 参与共价交联且具有互穿网络特征的共晶凝胶。该设计实现了凝胶力学性能、电学性能及疲劳稳定性的协同提升,为高性能 DGel 基柔性应变传感材料的设计与制备提供了新的思路。Fig.1 为制备原理示意图。

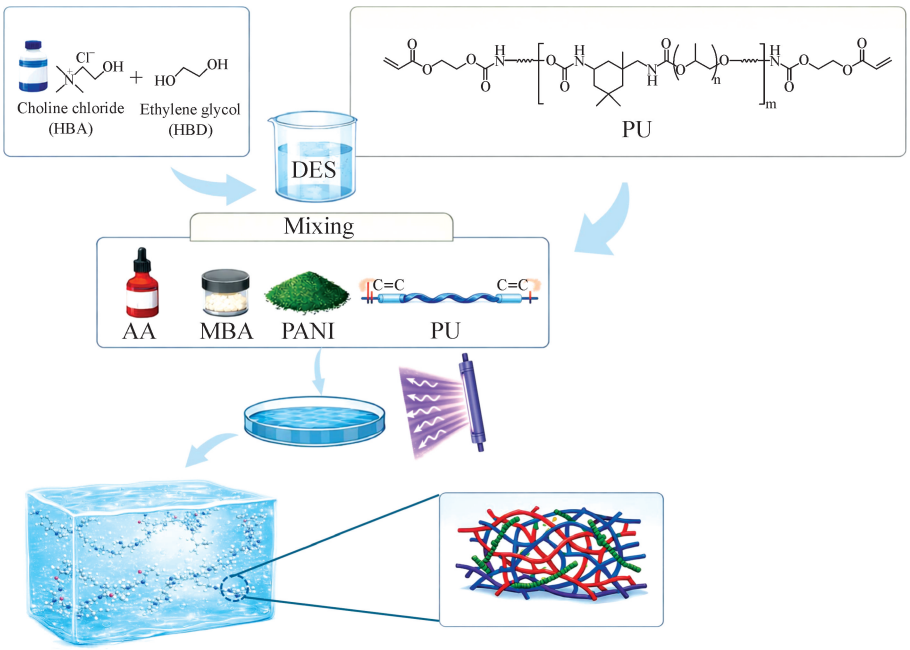


Fig. 1 Preparation schematic of PU-DGel

1 实验部分

1.1 主要原料

植酸(50%)、过硫酸铵(分析纯)、乙二醇(分析纯)、丙烯酸(分析纯)、乙醇(分析纯)、丁酮(MEK,分析纯):成都科隆化学品有限公司;苯胺(分析纯)、氯化胆碱(99%):上海麦克林科技股份有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,分析纯)、聚丙二醇 2000(PPG2000,99%)、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮(光引发剂 2959,分析纯)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,分析纯)、丙烯酸羟乙酯(HEA,分析纯)、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯):上海泰坦科技有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2 实验过程

1.2.1 双键封端聚氨酯的制备:双键封端聚氨酯的合成流程如 Fig.2 所示。首先,将 55.37 g PPG2000 在 120 ℃真空条件下脱水处理 2 h。将 PPG2000 和 10 g IPDI 依次加入装有冷凝管和搅拌器的三口烧瓶

中,并加入 0.2 mL 催化剂 DBTDL。混合物在 85 ℃的油浴中反应 3 h 后,得到 NCO 封端的低聚物。随后,将体系温度降至 50 ℃,加入 1.61 g 双键封端剂 HEA,同时加入少量丁酮以降低体系黏度。将体系温度保持在 50 ℃继续反应 4 h 后达到理论 NCO 值(由二正丁胺溶液反滴定法测得),得到双键封端的聚氨酯。

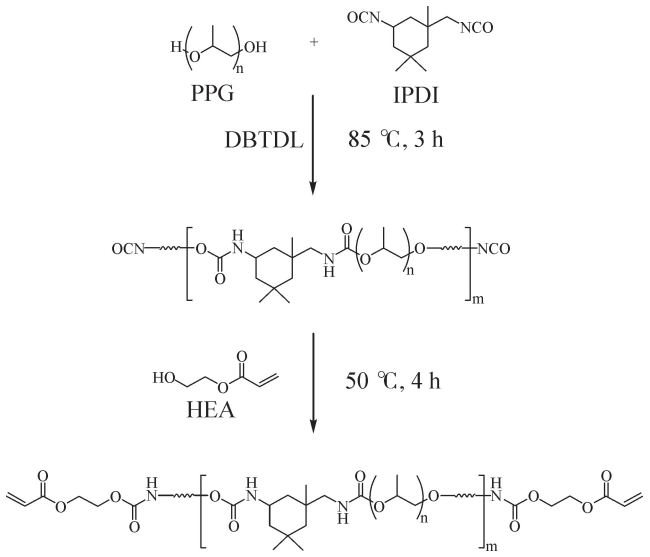


Fig. 2　Synthetic route of double-bond-terminated polyurethane

1.2.2　DES 的制备:以氯化胆碱为氢键受体,乙二醇为氢键供体来制备 DES。将 6.3 g 氯化胆碱和 5.4 g 乙二醇添加到配备有磁力搅拌器的 100 mL 单口圆底烧瓶中,将反应混合物在 80 ℃搅拌 2 h,得到透明液态产物 DES,将产物保存好备用。

1.2.3　聚苯胺的制备:按文献的方法[17-18],将 60 mL 蒸馏水和 13.2 g 植酸加入三口圆底烧瓶中,冰水浴中搅拌 15 min,然后加入 2.28 g APS,继续冰水浴搅拌 2 h。然后将 1.86 g 苯胺缓慢加入到三口圆底烧瓶中,继续反应 24 h,整个反应都在冰水浴中进行。反应完成后将产物进行离心处理,取固体沉淀物,使用乙醇和蒸馏水进行多次洗涤,直至洗涤液澄清无杂质,洗涤完成后放入真空干燥箱中进行干燥,得到产物聚苯胺。

1.2.4　PU-DGel 的制备:取 4 g DES 添加到配备有磁力搅拌器的 50 mL 玻璃瓶中,加入丙烯酸单体、光引发剂 2959、交联剂 MBA、自制的聚苯胺和双键封端聚氨酯。混合后将反应物搅拌 24 h,然后超声分散 20 min。最后将上述混合液倒入模具中,用紫外光照射 20 min 得到共晶凝胶产物。将产物命名为 PU-$DGel_x$,其中 x 表示配方中加入的双键封端聚氨酯的质量分数,没有加 PANI 的样品命名为 PU-$Dgel_{x-0PANI}$。PU-DGel 的合成配方及产物命名见 Tab.1。

Tab. 1　Preparation formulation of PU-DGel samples

Sample	m(DES)/g	m(AA)/g	m(2959)/g	m(MBA)/g	m(PANI)/g	m(PU)/g
PU-$DGel_0$	4	4	0.04	0.004	0.01	0
PU-$DGel_5$	4	4	0.04	0.004	0.01	0.02
PU-$DGel_{10}$	4	4	0.04	0.004	0.01	0.04
PU-$DGel_{15}$	4	4	0.04	0.004	0.01	0.06
PU-$Dgel_{5-0PANI}$	4	4	0.04	0.004	0	0.02

note:2959 represents 2-hydroxy-4′-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：采用红外光谱分析仪（FT-IR，Nicolet 560 型，美国 Thermo-Fisher Scientific）对离子凝胶的化学结构进行表征。扫描范围为 600～4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。

1.3.2 X 射线衍射分析：采用 X 射线衍射仪（XRD，D8 Advance 型，德国 Bruker AXS GmbH）对样品的晶体结构进行表征。采用 CuKα（λ = 0.1541 nm）作为入射光源，以 2（°）/min 的速度在 2θ 为 10°～80° 范围进行扫描。

1.3.3 热分析：采用差示扫描量热仪（DSC，DSC214 型，德国 Netzsch）测试离子凝胶的玻璃化转变温度（T_g）。升温速率和降温速率均为 10 ℃/min，测试样品质量为（5±1）mg，采用 50 mL/min 的 N_2 作为保护气体。

1.3.4 离子凝胶的力学性能测试：采用电子万能材料试验机（Instron 4465 型，美国 Instron Corporation）测试离子凝胶的力学性能。将样品裁成 10 mm×2 mm×（0.5±0.1）mm 的哑铃状。在设定温度，使用 20 mm/min 的加载速率进行测试。每个样品进行 5 次平行测试。

1.3.5 离子凝胶的传感性能测试：将离子凝胶裁剪为矩形样条（长（L）：50 mm；宽（W）：10 mm），测量其厚度（t）3 次并取平均值，采用电化学工作站（PARSTAT MC 型，美国 AMETEK Scientific Instruments）测试离子凝胶的电阻值。

1.3.6 扫描电子显微镜表征：将待测样品置于液氮中充分冷冻后进行脆断，随后对样品进行冷冻干燥。选取干燥后具有代表性的样品断面，断面朝上，采用导电银胶固定于样品台上，喷金处理后，采用扫描电子显微镜（SEM，Quanta 250 型，美国 Thermo Fisher Scientific）观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 双键封端聚氨酯的结构

双键封端聚氨酯的红外图谱如 Fig.3 所示。其中 3340 cm^{-1} 出现的峰归属于胺酯键中的 N—H 伸缩振动，2750～3000 cm^{-1} 之间出现的吸收峰为亚甲基的 C—H 伸缩振动峰；1720 cm^{-1} 处出现的特征峰归属于 PU 结构中羰基基团的特征吸收；位于 1647 cm^{-1} 处的吸收峰源于封端 PU 的碳碳双键的伸缩振动；1107 cm^{-1} 处出现的峰归属于脂肪族聚醚结构中醚键的吸收峰。图谱中未观察到 N═C═O 在 2200～2280 cm^{-1} 处的吸收峰。红外光谱的结果说明碳碳双键封端的聚氨酯成功合成，且所有 PU 分子链末端的异氰酸酯基团完全与封闭剂 HEA 反应。

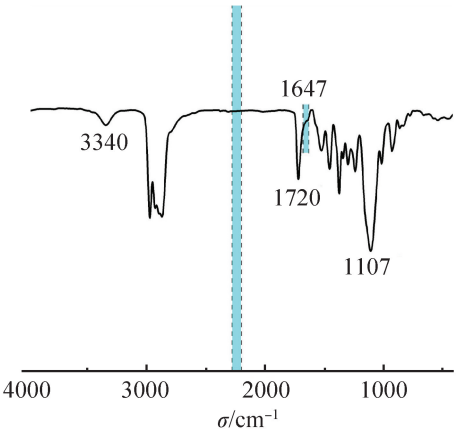


Fig. 3 Infrared spectrum of double-bond terminated polyurethane

2.2 聚苯胺形貌和 XRD 分析

Fig.4 为合成的聚苯胺的 SEM 形貌结构和 XRD 图谱。从 Fig.4（a）和（b）中可以看出，聚合形成的聚苯胺呈长度和直径分别约为 2 μm 和 220 nm 的纤维或棒状结构，且每根纤维表面附着有大量微细的聚苯胺纳米颗粒，呈现出极高的表面粗糙度。结果与采用相似方法合成聚苯胺文献的报道一致[19]。聚苯胺可与 PAA，DES 及 PU 形成氢键交联，物理交联作用可增强共晶凝胶的力学性能。此外，聚苯胺的加入可使共晶凝胶的电学性能得到进一步提升。

PANI 的 XRD 图谱如 Fig.4（c）所示。由图可知，PANI 显示出一定的结晶性，在 2θ 为 15°～25° 之间出现 3 个衍射峰，对应的 2θ 分别为 15°，20° 和 25°，这与文献报道的结果相近[20,21]。其中，2θ 为 15° 和 2θ 为 20° 分别对应晶体中（010）和（100）平面，这与聚合物链平行的周期性相关，而 2θ 为 25° 对应

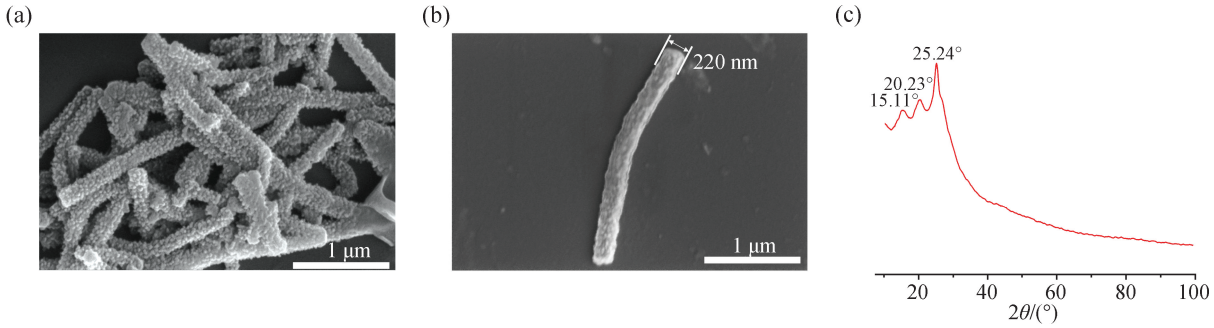


Fig. 4　Morphological and structural characterization of PANI: (a, b) SEM images; (c) XRD pattern

(110)平面,这归因于聚合物链垂直的周期性。这 3 个特征峰的出现证明聚苯胺成功制备。

2.3　PU-DGel 的 XRD 和 DSC 分析

Fig.5 为 PU-DGel 的 XRD 谱图和 DSC 曲线。从 Fig.5(a)可以看出,不同样品在 $2\theta = 22°$ 和 35°附近均呈现宽而弥散的衍射峰,未观察到明显尖锐的晶体衍射峰,说明该系列凝胶以无定形网络结构为主,不存在显著的长程有序晶体相,体系内部保留一定的局部短程有序微区。其中,PU-DGel$_5$ 在 22°和 35°附近的峰形更为明显,说明适量 PU 的引入有利于增强分子间相互作用并促进局部微区组织化;而当 PU 含量进一步增加时,宽峰减弱,说明较高 PU 含量能增强网络约束并限制链段重排。进一步比较 PU-DGel$_5$ 与 PU-DGel$_5$-$_{0PANI}$ 可知,PANI 的引入未改变体系以无定型结构为主的基本特征,但对局部堆积状态具有一定调节作用。从 Fig.5(b)可以看出,各样品的 DSC 曲线均仅表现出单一玻璃化转变过程,未观察到明显的熔融峰或结晶峰,进一步表明该系列凝胶不存在显著晶体相,这与 XRD 所揭示的无定型结构特征相一致。各样品的 T_g 分别为−3.7 ℃,−8.3 ℃,−6.5 ℃,−4.4 ℃和−2.3 ℃,均低于 0 ℃,说明体系在低温条件下仍具有一定的链段运动能力。随着 PU 含量增加,T_g 呈现先降低后升高的变化趋势,表明适量 PU 的引入有助于提高网络柔顺性,而过高 PU 含量则会增强链段运动限制。与此同时,与 PU-DGel$_5$-$_{0PANI}$ 相比,PU-DGel$_5$ 的 T_g 更低,说明 PANI 的加入对链段松弛行为和局部微结构状态具有一定影响。综合 XRD 和 DSC 结果可知,PU 和 PANI 的引入未改变该体系以无定形网络为主的聚集态结构特征,主要是通过调控局部短程有序微区及链段运动能力对凝胶网络结构产生影响。

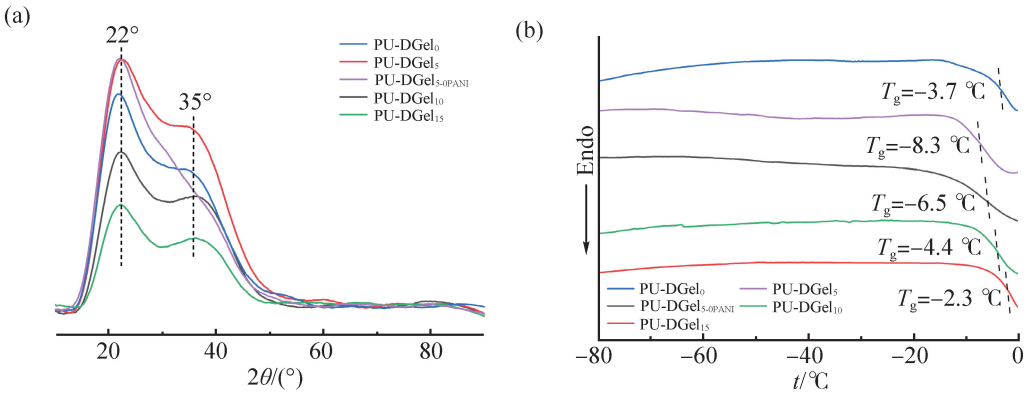


Fig. 5　Structural characterization of PU-DGels with different PU contents and under PANI condition: (a) XRD patterns; (b) DSC curves

2.4　PU-DGel 的力学性能

PU-DGel 的力学性能列于 Tab.2 中。Fig.6 为 PU 含量对 PU-DGel 力学性能的影响。由 Tab.2 和 Fig.6 可知,随着双键封端聚氨酯含量的增加,PU-

Dgel 的拉伸强度从 1.07 MPa 提升到 7.44 MPa，弹性模量由 0.80 MPa 增加至 156.9 MPa，断裂伸长率从 3143% 下降到 263%，这说明双键封端 PU 的引入增强了凝胶网络的交联程度和结构完整性，提高了材料的承载能力，但同时限制了聚合物链段运动，削弱了体系的延展性。

需要指出的是，韧性为应力-应变曲线下的积分面积，反映材料在断裂前吸收能量的总能力，由强度与延展性的协同平衡共同决定，而不与某一单独力学参数呈简单对应关系。具体而言，PU-DGel$_0$ 虽具有最高断裂伸长率，但由于应力水平较低，其韧性仅为 14.54 MJ/m^3；当 PU 含量为 5% 时，样品在保持较高延展性的同时，强度显著提高，应力-应变曲线面积最大，韧性达到 24.52 MJ/m^3；而当 PU 含量进一步增加至 10% 和 15% 时，尽管强度继续增加，但断裂伸长率急剧下降，导致整体吸能能力减弱，韧性分别降至 16.80 MJ/m^3 和 8.45 MJ/m^3。因此，PU-DGel 的韧性随 PU 含量增加呈现先升后降的趋势，表明只有适中的交联密度才能在结构增强与可变形能力之间实现较优平衡。

此外，与 PU-DGel$_{5-0PANI}$ 相比，PU-DGel$_5$ 的拉伸强度、弹性模量和韧性均明显提高，说明 PANI 的引入有助于增强凝胶网络。其原因在于，PANI 表面的极性基团可与 PAA 和 PU 形成多重氢键相互作用，其一维纳米结构也有助于发挥增强作用。综合拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量及韧性的平衡表现，本文选取 PU-DGel5 作为后续电学性能和传感性能的研究对象。

Tab. 2 Mechanical properties of PU-DGel

Sample	Tensile strength (σ)/MPa	Elongation of break (ε)/%	Elastic modulus (E)/MPa	Toughness (U)/(MJ·m^{-3})
PU-DGel$_0$	1.07±0.07	3143±24.7	0.80±0.09	14.54±2.61
PU-DGel$_5$	3.08±0.26	1560±17.4	9.8±0.84	24.52±3.04
PU-DGel$_{10}$	6.18±0.57	513±6.8	52.5±6.22	16.80±1.85
PU-DGel$_{15}$	7.44±0.69	263±3.4	156.9±10.5	8.45±0.96
PU-Dgel$_{5-0PANI}$	1.01±0.06	1880±19.3	2.07±0.32	8.44±0.71

note: σ denotes tensile strength; ε denotes elongation at break; E denotes elastic modulus; U denotes toughness

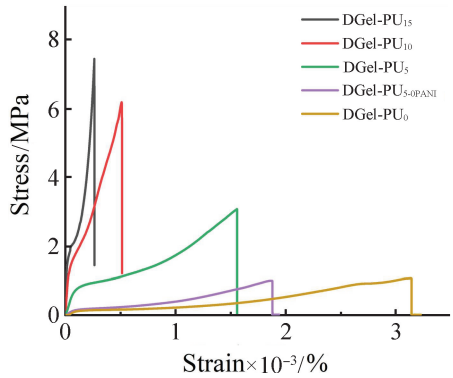


Fig. 6 Stress-strain curves of PU-DGel

2.5 PU-Dgel 的电学性能及传感性能

Fig.7 为 PU-DGel 的电学性能。分别在室温(25 ℃)和低温(0 ℃)对 PU-DGel 进行电导率测试，结果如 Fig.7(a)所示。从 Fig.7(a)中可以看到，PU-DGel 的电导率随双键封端 PU 含量的增加呈下降趋势；与不含 PANI 的样品相比，引入 PANI 后，各组样品的电导率均表现出一定程度的提升，PU-DGel$_0$，PU-DGel$_5$，PU-DGel$_{10}$ 和 PU-DGel$_{15}$ 的增幅分别为 6.79%，7.38%，8.63% 和 5.49%。这表明 PANI 的引入对凝胶电学性能具有一定的改善作用，但其对静态体相电导率的提升幅度有限，这与文献报道相符合。PU-DGel 的导电行为主要来源于 PAA 网络中 DES 及其所提供的离子传输，而 PANI 在体系中更多起辅助导电作用。随着双键封端 PU 含量增加，体系中非导电组分比例上升，且更致密的交联结构会在一定程度上限制离子迁移，因此，样品的电导率呈下降趋势。另一方面，温度降低后，PU-DGel 的电导率均出现轻微下降，说明温度对共晶凝胶的离子传

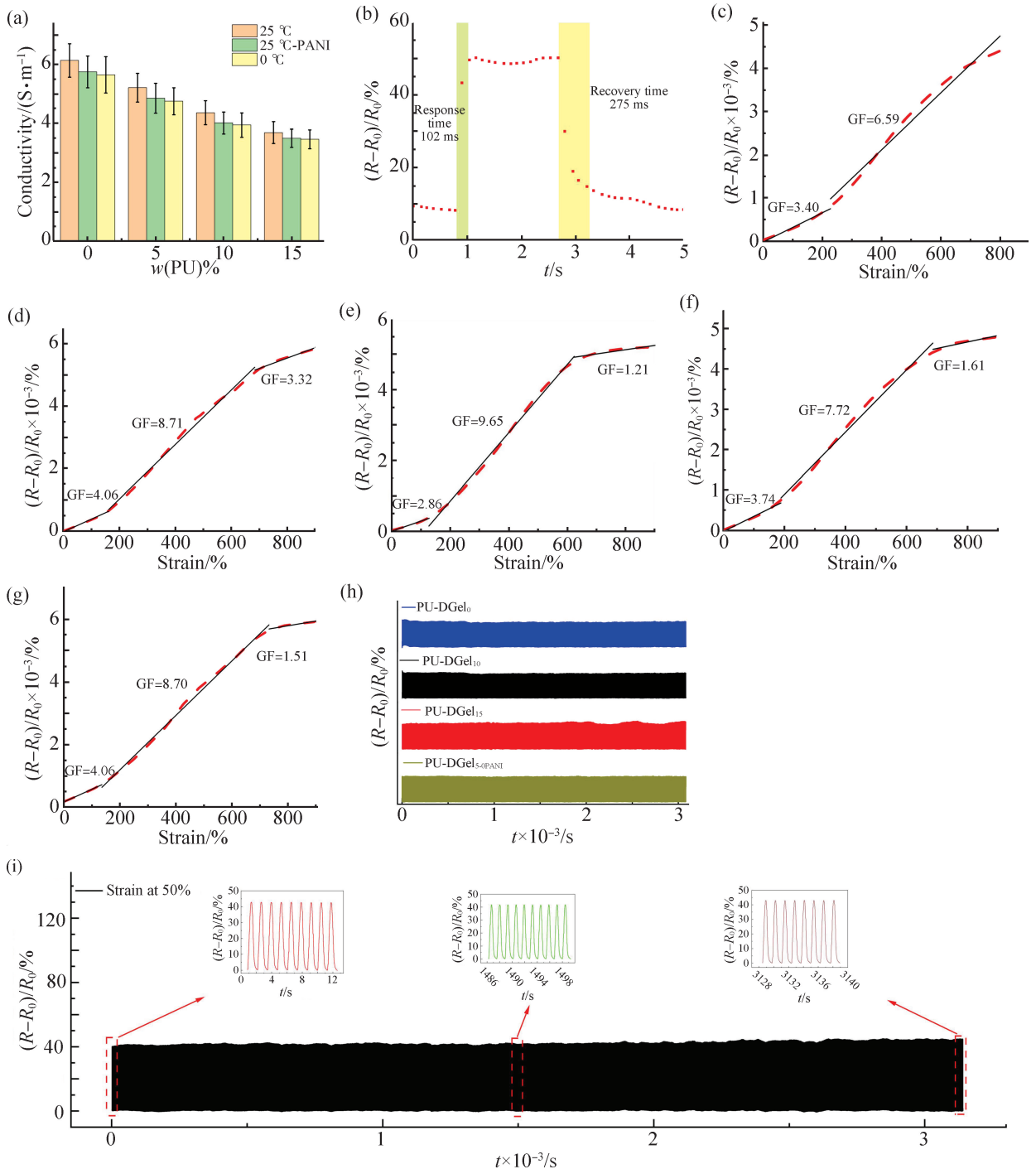


Fig. 7　Electrical and strain-sensing performance of PU-DGel strain sensors: (a) conductivities of eutectogels with different PU contents measured at different temperatures and with or without PANI; (b) response and recovery time of the strain sensor; relative resistance changes and corresponding gauge factors of (c) PU-DGel$_0$, (d) PU-DGel$_5$, (e) PU-DGel$_{10}$, (f) PU-DGel$_{15}$, and (g) PU-DGel$_{5-0PANI}$ over different strain ranges; (h) long-term cyclic sensing stability of different PU-DGel samples at 50% strain; (i) relative resistance response of the PU-DGel$_5$ sensor over 3000 tensile loading-unloading cycles at 50% strain

输过程具有重要影响。在一定范围内,较低温度会减弱离子运动能力并增大迁移阻力,从而导致电导率下降;但 PU-DGel 在 0 ℃时仍保持较高电导率,表明其在低温条件下仍具备正常工作的能力。PU-DGel 的响应时间和恢复时间如 Fig.7(b)所示,PU-DGel 的响应时间和恢复时间分别仅为 102 ms 和 275 ms。$\Delta R/R_0$ 与 ε 图的斜率(一般称为应变因子,GF)是评价应变传感器灵敏度的重要参数,不同的 GF 分别表示传感器在小应变和大应变下的灵敏度。由 Fig.7(c~g)可知,各样品在中间应变区间均表现出最大的应变因子(GF),说明该阶段导电通路对外加形变最为敏感,电阻变化最为显著。其中,PU-$DGel_0$, PU-$DGel_5$, PU-$DGel_{10}$, PU-$DGel_{15}$ 和 PU-$DGel_{5-0PANI}$ 的最大 GF 分别为 6.59,8.71,9.65,7.72 和 8.70。比较可知,PU-$DGel_{10}$ 在中间应变区的灵敏度最高,表明其在该应变范围内能够产生最显著的电学响应;PU-$DGel_5$ 与 PU-$DGel_{5-0PANI}$ 的最大 GF 接近,均表现出较高的应变敏感性;而 PU-$DGel_{15}$ 和 PU-$DGel_0$ 的最大 GF 相对较低。总体来看,各样品在中间应变区均具有更高灵敏度,说明随着拉伸增加,凝胶内部导电网络在该阶段发生了更明显的破坏与重构,从而导致电阻响应快速增强。对于应变传感器来说,在长期重复使用过程中保持稳定的电信号至关重要,因此,对 PU-DGel 进行应变 50% 的 3000 次循环测试,结果如 Fig.7(h~i)所示。由 Fig.7(h)可知,不同样品在连续测试过程中的输出稳定性存在一定差异。其中,PU-$DGel_{5-0PANI}$ 的 $\Delta R/R_0$ 信号整体最为平稳,在 3000 次循环测试过程中未出现明显波动,表明其导电网络和凝胶结构具有较好的时间稳定性。相比之下,PU-$DGel_0$,PU-$DGel_{10}$ 和 PU-$DGel_{15}$ 在连续测试过程中均出现了不同程度的信号起伏,说明其内部导电通路在长期工作条件下仍存在一定波动。如 Fig.7(i)所示,PU-$DGel_5$ 在 50% 应变下经过 3000 次连续拉伸-释放循环后,仍能保持较为稳定且可重复的电信号输出,峰值和基线变化较小,且起始、中期和末期局部放大曲线的波形基本一致,表明其具有良好的循环稳定性和耐疲劳性。综合来看,PU-$DGel_5$ 在时间稳定性和循环耐久性方面均表现更优,更适合作为柔性应变传感器用于长期监测。

为进一步评价本文所得应变传感材料的综合性能,将其与近年来报道的部分凝胶/共晶凝胶类柔性应变传感器在灵敏度和循环稳定性方面进行了对比,结果见 Tab.3。可以看出,已报道相关体系的 GF 多集中在 0.98~2.90 范围内,循环性能通常为 20~3000 次。相比之下,本文所得传感器的 GF 可达 9.65,并可在 50% 应变下稳定循环 3000 次,表明其在保持较高循环稳定性的同时,具有更为突出的应变响应能力。综合比较可知,本文所得传感器在灵敏度方面明显优于表中所列对比文献,循环性能也处于较高水平,说明该体系在灵敏度与耐久性之间实现了较好的平衡。这表明,通过对凝胶网络结构和导电通路的协同调控,本文所构筑的应变传感材料能够在保证稳定循环输出的基础上实现更显著的电阻响应变化,从而表现出较好的综合传感性能和应用潜力。

基于 PU-DGel 优秀的力学性能和电学性能,将制备的 PU-DGel 组装成柔性传感器,用于精确监测人体生理活动。该传感器连接到由蓝牙模块的接收器和智能手机组成的无线系统,通过智能手机上的应用程序,可以观察电阻变化来实时监测人体活动。将这些类皮肤的传感器与人体特定区域的皮肤紧密贴合进行监测,结果如 Fig.8 所示。如 Fig.8(a)所示,当传感器应用于喉部时,可以通过记录相对电阻变化曲线来追踪吞咽过程中的喉结动作;Fig.8(b)展示了将传感器贴在眉毛附近,可以实时记录微表情的变化;Fig.8(c)是 DGel 传感器识别手指弯曲的程度,当伸直的手指逐渐弯曲到 30°,60° 和 90° 时,$\Delta R/R_0$ 信号会产生阶梯状曲线;Fig.8(d)显示,PU-DGel 传感器还可以监测细微生理信息,如小臂肌肉的收缩。这些监测结果表明,PU-DGel 传感器用于人体生理活动监测时具有很好的灵敏度和信号输出稳定性。

Tab. 3　Comparison of gauge factor and cycling performance between this work and reported gel-based strain sensors

Literature/work	GF	Cycling performance
Multifunctional conductive hydrogel for sensing underwater applications and wearable electroencephalogram recording	1.44	50%×1000 cycles
Enhanced polyvinyl alcohol ionic conductive hydrogel with feather keratin extracted via deep eutectic solvent for wearable strain sensor	1.36	60%×50 cycles
Eutectogel-based strain and temperature sensor with widely tunable mechanical properties regulated by copolymerization-induced phase separation and electrostatic interaction	1.9	50%×1000 cycles
One-step fabrication of physical eutectogel with recyclability: crystalline domain regulation induced by microgels	2.8	100%×200 cycles
A highly resilient conductive eutectogel with multi-environmental adaptability for strain sensor	2.9	100%×3000 cycles
Hydrophobic deep eutectic solvent-based eutectogels for underwater sensing	0.98	30%×20 cycles
High tensile properties, wide temperature tolerance, and DLP-printable eutectogels for microarrays wearable strain sensors	2.31	50%×500 cycles
Facile fabrication of a stretchable, stable, and self-adhesive poly (ionic liquid) as a flexible sensor	2	50%×500 cycles
This work	9.65	50%×3000 cycles

note:GF denotes gauge factor

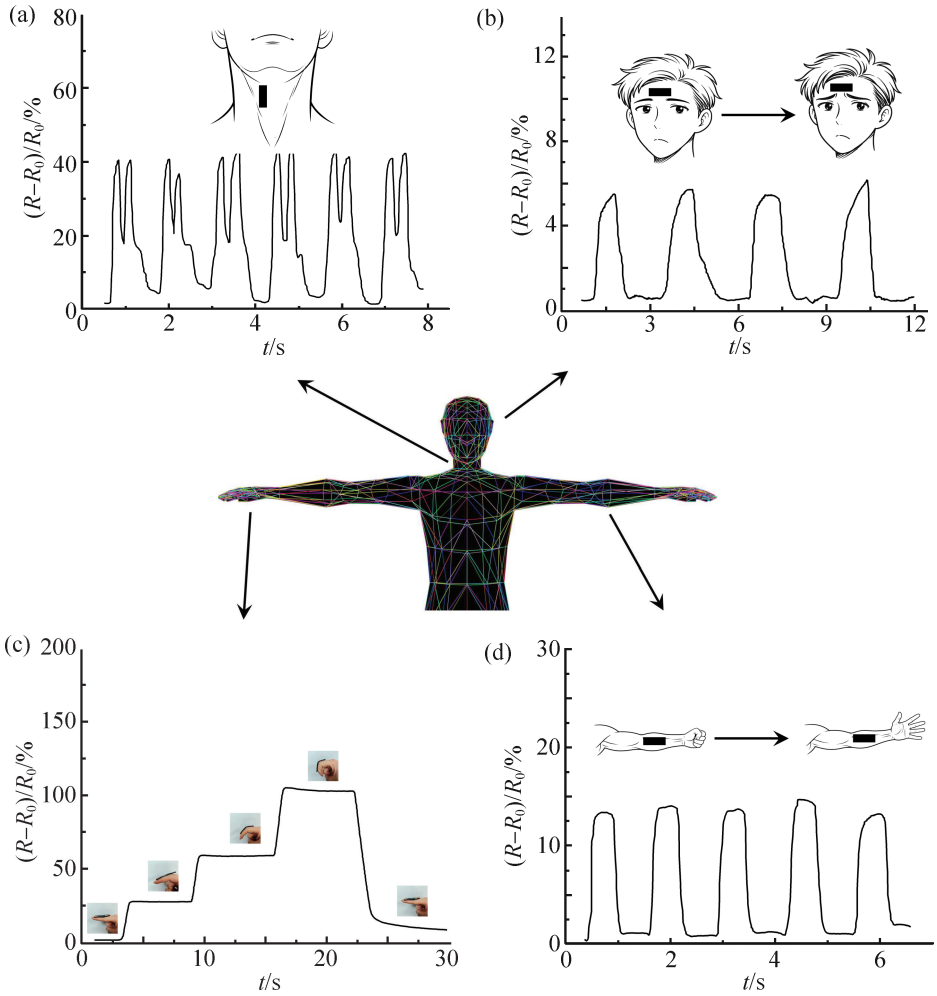


Fig. 8　Real-time monitoring of human health by the DGel-based sensors: (a) swallow; (b) frowning; (c) finger bent at different angles; (d) making a fist

3 结论

本文开发出一种基于 DES 和双键封端 PU 的导电共晶凝胶(PU-DGel),通过调控 PU 含量、PANI 纳米材料和交联密度,显著提高了材料的力学性能和电学性能,解决了 Dgel 无法同时兼顾高力学性能和高伸长率的问题。所制备的 PU-DGel 不仅展现出良好的拉伸强度(1.07 ~ 7.44 MPa)、断裂伸长率(3143% ~263%)、应变灵敏度(GF=8.71)、较为出色的响应速度(102 ms)与恢复速度(275 ms),还具备优异的低温稳定性和循环稳定性。这些优异的性能使得 PU-DGel 在柔性传感器领域具有广阔的应用潜力。通过将 PU-DGel 应用于人体生理活动的实时监测,能够精确监测微小的生理变化,如吞咽动作、皱眉、手指弯曲等,进一步证明其作为可穿戴传感器在生物医疗领域的潜在应用价值,本文为柔性应变传感材料的制备提供了一种新策略。

参考文献:

[1] 孔苗苗, 牛力, 刘畅, 等. 羧甲基纤维素增强 MXene 导电水凝胶的制备及其在柔性传感器中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(4): 132-143.
Kong M M, Niu L, Liu C, *et al*. Preparation of carboxymethyl cellulose reinforced MXene conductive hydrogels and their application in flexible sensors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(4): 132-143.

[2] 刘洋, 叶文浩, 武元鹏, 等. 自愈聚乙烯醇/聚丙烯酸/尿素/Fe^{3+}水凝胶的制备及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(5): 86-95.
Liu Y, Ye W H, Wu Y P, *et al*. Preparation and properties of self-healing polyvinyl alcohol/polyacrylic acid/urea/Fe^{3+} hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(5): 86-95.

[3] 胡大龙, 季濛, 罗阳林, 等. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2026, 42(1): 18-29.
Hu D L, Ji M, Luo Y L, *et al*. Preparation of self-healing cellulose based hydrogel and its application in wearable sensing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2026, 42(1): 18-29.

[4] 陈开留, 魏蕊, 靳晓雅, 等. 植酸诱导壳聚糖抗冻导电水凝胶传感器的构建[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(6): 88-95.
Chen K L, Wei R, Ji X Y, *et al*. Construction of phytic acid-induced chitosan antifreeze conductive hydrogel sensor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(6): 88-95.

[5] 郭守城, 邢瑞权, 杜学超, 等. 聚对二氧环己酮/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 57-65.
Guo S C, Xing R Q, Du X C, *et al*. Preparation and properties of poly(p-dioxanone)/polyvinyl alcohol composite hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 57-65.

[6] Du P, Wang J, Hsu Y I, *et al*. Bio-inspired homogeneous conductive hydrogel with flexibility and adhesiveness for information transmission and sign language recognition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 23711-23724.

[7] 王吉楠, 丁新波, 刘涛, 等. 溴化锂/聚乙烯醇导电水凝胶的制备及其传感性能[J]. 材料科学与工程学报, 2024, 42(4): 639-646.
Wang J N, Ding X B, Liu T, *et al*. Preparation and sensing properties of lithium bromide/polyvinyl alcohol conducting hydrogels[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2024, 42(4): 639-646.

[8] 张姗姗, 张强, 马兴飞. 面向柔性可穿戴传感器的高韧性双网络离子导电水凝胶[J]. 高分子通报, 2024, 37(11): 1636-1644.
Zhang S S, Zhang Q, Ma X F. High-toughness dual-network ion-conductive hydrogel for flexible wearable sensors[J]. Polymer Bulletin, 2024, 37(11): 1636-1644.

[9] Xiao Y, Wu C, Hu X, *et al*. Mechanochemical synthesis of cocrystal: from mechanism to application[J]. Crystal Growth and Design, 2023, 23: 4680-4700.

[10] Liu C, Huang H, Qu X, *et al*. Designing deep eutectic solvents with crystalline features: a new-generation green crystallization-induced porogen[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2023, 11: 1472-1481.

[11] Qiu H, Guo P, Guan Y, *et al*. Deep eutectic solvent-assisted self-healing and anti-freezing composite hydrogels regulated by sodium phytate for wearable sensors[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133346.

[12] Bu F, Yang H, Jiang S, *et al*. Enhanced polyvinyl alcohol ionic conductive hydrogel with feather keratin extracted via deep eutectic solvent for wearable strain sensor[J]. Polymer, 2024, 299: 126950.

[13] Chen Y, Hong G, Li L, *et al*. Enlightening thermoelectric mastery: bio-inspired cellulose gel containing eco-friendly deep eutectic solvents[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149344.

[14] Huang B, Liu W, Lan Y, *et al*. Highly ion-conducting, robust and environmentally stable poly(vinyl alcohol) eutectic gels designed by natural polyelectrolytes for flexible wearable sensors and supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024,

480: 147888.

[15] Wang J, Ma Z, Wang Y, *et al*. Ultra-stretchable, self-healing, conductive, and transparent PAA/DES ionic gel[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42: e2000445.

[16] 陈梦杰, 李志健, 周宏伟, 等. 细菌纤维素增强的低共熔溶剂导电离子凝胶及柔性传感器[J]. 高分子学报, 2023, 54(11): 1740-1752.
Chen M J, Li Z Z, Zhou H W, *et al*. Bacterial cellulose reinforced deep eutectic solvent conductive ionic gels and flexible sensors[J]. Acta Polymerica Sinica, 2023, 54(11): 1740-1752.

[17] Wang T, Zhang Y, Liu Q, *et al*. A self-healable, highly stretchable, and solution processable conductive polymer composite for ultrasensitive strain and pressure sensing[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1705551.

[18] Zhao W, Gong J, Li Y, *et al*. High strength epoxy composite coating based on polyaniline-modified montmorillonite nanosheets for synergistic corrosion protection[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2026, 143: e58103.

[19] Jin M, Liu C, Wan H, *et al*. Dual-acid doped PANI/ZnO composites: adsorption mechanisms and dynamic adsorption for Pb (II) removal[J]. Chemical Engineering Science, 2026, 321: 122937.

[20] Megha R, Ravikiran Y T, Kotresh S, *et al*. Carboxymethyl cellulose: an efficient material in enhancing alternating current conductivity of HCl doped polyaniline[J]. Cellulose, 2018, 25: 1147-1158.

[21] Ravikiran Y T, Kotresh S, Vijayakumari S C, *et al*. Liquid petroleum gas sensing performance of polyaniline-carboxymethyl cellulose composite at room temperature[J]. Current Applied Physics, 2014, 14: 960-964.

Synthesis of Polyaniline-and Polyurethane-Reinforced Deep Eutectic Gels and Their Strain-Sensing Performance

Shuai Liu, Wei Zhao, Xiao Wen, Haibo Wang, Shuang Wang, Zongliang Du
(*College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610040, China*)

ABSTRACT: Deep eutectic solvents (DESs), as greener alternatives to ionic liquids (ILs), have attracted considerable interest for the fabrication of eutectic gels (DGels) as flexible sensing materials. However, achieving high mechanical strength without sacrificing high sensitivity remains a major challenge for DGels. Here, an interpenetrating poly(acrylic acid) (PAA)-based DGel was constructed by combining the mechanical/electrical reinforcement of polyaniline (PANI) nanorods with covalent mechanical strengthening enabled by polyurethane (PU). The resulting DGels deliver a tunable tensile strength of 1.07 ~ 7.44 MPa and a fracture elongation of 263% ~ 3143%, together with high strain sensitivity within the strain range of 180% ~ 700% (gauge factor, GF = 8.71), a fast response time of 102 ms and recovery time of 275 ms, and stable cycling performance. These results provide a practical strategy for engineering high-performance flexible strain-sensing materials based on DGels.

Keywords: eutectic gel; strain sensor; polyaniline; polyurethane reinforcement