

文章编号: 1008-9357(2026)04-0363-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260126001

基于 TA-Fe₃O₄@MXene 自引发聚合的室温快速制备丝素蛋白复合水凝胶及其柔性传感应用

刘成雨¹, 徐子涵¹, 肖奕葶¹, 宋凯利^{1,2}

(浙江理工大学 1. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 生物基纤维材料全国重点实验室;
2. 教育部先进纺织材料与制造技术重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过将单宁酸(TA)和四氧化三铁(Fe₃O₄)纳米颗粒负载于导电二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)纳米片上作为催化剂,在水/甘油二元溶剂中引发丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)与丝素蛋白(SF)进行室温“一锅法”自由基聚合,制备了P(AA-co-AM)/SF/TA-Fe₃O₄@MXene水凝胶,该过程无需外部能量输入。用X射线衍射、X射线光电电子能谱、扫描电镜和透射电镜对材料的组成、化学态及微观结构进行了表征;用电子万能试验机测试了水凝胶的拉伸、压缩力学性能及抗疲劳性能;用差示扫描量热法评估了其宽温域稳定性;结合数字万用表与拉伸装置对水凝胶的导电性及应变传感性能进行了测试。结果表明,该水凝胶具有超高拉伸性(1640%)、高拉伸强度(282 kPa)、高电导率(206.8 μS/cm)及优异的宽温域(-40~60 ℃)稳定性。作为柔性应变传感器,该水凝胶表现出高灵敏度(应变因子(GF)为5.92)、良好的循环稳定性及对微弱生理信号(如关节运动、喉部振动)的实时响应能力,适用于柔性可穿戴电子器件。

关键词: 丝素蛋白; 二维过渡金属碳化物/氮化物; 快速凝胶化; 水凝胶; 自引发聚合; 柔性传感器
中图分类号: O63 文献标志码: A

Rapid Room-Temperature Fabrication of Silk Fibroin Composite Hydrogels Based on TA-Fe₃O₄@MXene Self-Initiated Polymerization for Flexible Sensing Applications

LIU Chengyu¹, XU Zihan¹, XIAO Yiting¹, SONG Kaili^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); 2. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Acrylic acid (AA), acrylamide (AM), silk fibroin (SF), tannic acid (TA), iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles, and two-dimensional MXene nanosheets were used as raw materials. A conductive hydrogel marked as P(AA-co-AM)/SF/TA-Fe₃O₄@MXene was fabricated via one-pot free radical polymerization in a water/glycerol binary solvent at room temperature.

收稿日期: 2026-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(52303067)

作者简介: 刘成雨(1999—), 男, 河南新乡人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: 18437372581@163.com

通信联系人: 宋凯利, E-mail: kailisong@zstu.edu.cn

引用格式: 刘成雨, 徐子涵, 肖奕葶, 宋凯利. 基于 TA-Fe₃O₄@MXene 自引发聚合的室温快速制备丝素蛋白复合水凝胶及其柔性传感应用 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(4): 363-372.

Citation: LIU Chengyu, XU Zihan, XIAO Yiting, SONG Kaili. Rapid Room-Temperature Fabrication of Silk Fibroin Composite Hydrogels Based on TA-Fe₃O₄@MXene Self-Initiated Polymerization for Flexible Sensing Applications [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 363-372.

TA-modified Fe_3O_4 nanoparticles anchored on MXene nanosheets ($\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$) were employed as functional fillers in a system requiring no external energy supply. The composition, chemical states, and microstructure of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The tensile and compressive mechanical properties and anti-fatigue performance of the hydrogel were evaluated using an electronic universal testing machine. Its wide-temperature stability was assessed by differential scanning calorimetry (DSC). The electrical conductivity and strain-sensing performance were investigated using a digital multimeter combined with a tensile apparatus. The hydrogel exhibits ultrahigh stretchability (1 640%), high tensile strength (282 kPa), high electrical conductivity (206.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$), and excellent wide-temperature ($-40\text{ }^\circ\text{C}$ to $60\text{ }^\circ\text{C}$) stability. As a flexible strain sensor, it demonstrates high sensitivity (gauge factor (GF) of 5.92), good cycling stability, and real-time response to weak physiological signals such as joint motion and throat vibration, showing great potential for flexible wearable electronics.

Key words: silk fibroin; MXene; rapid gelation; hydrogel; self-initiated polymerization; flexible sensor

近年来,随着可穿戴电子器件、运动监测、医疗健康监护、物联网以及智能机器人等领域的蓬勃发展,柔性传感器已成为前沿研究的焦点,受到了前所未有的关注^[1-5]。在众多类型的柔性传感器中,基于水凝胶的拉伸应变传感器凭借其质地柔软、黏附性强、灵敏度高以及独特的柔韧性等显著优势,被视为柔性传感器的理想候选材料^[6-8]。然而,现有的水凝胶基传感器在实际应用中仍面临诸多挑战,主要局限性体现在以下三个方面:(1) 受水凝胶基体二维平面结构制约,材料拉伸能力有限,传感灵敏度仍有待提升;(2) 大多数水凝胶基柔性传感器由合成聚合物制成,限制了其在电子皮肤等生物学领域的应用;(3) 水凝胶的制备通常依赖辅助紫外线照射或长时间的热处理,这不仅耗时且能耗巨大。因此,利用绿色、高效的方法开发具有高强度、高耐久性、高灵敏度的水凝胶基柔性传感器显得尤为迫切。

将导电填料与水凝胶复合以开发高性能可拉伸应变传感器已引起研究人员的浓厚兴趣^[9,10]。在各种导电填料中,二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)作为一种新型纳米复合材料添加剂,因其巨大的比表面积、类金属的高导电性、卓越的机械柔韧性以及良好的亲水性而备受瞩目^[11,12]。MXene 表面丰富的官能团使其理化性质具有高度可调性,便于与其他物质复合形成新材料。此外, MXene 能够在水凝胶基体中形成稳定的三维导电网络。在形变过程中, MXene 片层的重叠与分离会导致电阻发生显著变化,从而赋予传感器优异的应变灵敏度和宽广的应变检测范围。

采用传统自由基聚合,以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体制备水凝胶通常耗时较长,且需要外部能量输入(如光、热或超声波等)来引发聚合反应。尽管已有报道通过增加引发剂过硫酸铵(APS)的用量在温和条件下快速制备水凝胶传感器,但这往往会导致 MXene 的氧化^[13,14]。为避免 MXene 与 APS 之间的氧化还原反应,研究者开发了 MXene-金属离子体系并尝试减少 APS 用量。鉴于此,本文引入具有邻苯二酚结构的单宁酸(TA),在 TA 与四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒的协同作用下,APS 可迅速分解产生硫酸根自由基,从而实现丝素蛋白(SF)/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)水凝胶的快速制备。还原剂 TA 的引入,并结合 Fe_3O_4 的协同催化作用,显著降低了 APS 用量,并有效延缓了 MXene 的氧化。本研究构建了 $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ 多功能纳米催化剂,并以此制备出高性能 $\text{P(AA-co-AM)/SF/TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ 水凝胶(简称 PSMTFG),实现了室温下快速(小于 1 min)自引发聚合,同时赋予水凝胶优异的传感性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

氟化锂(LiF , $w \geq 99.9\%$)、AA(分析纯, $w \geq 99\%$)、AM(分析纯, $w \geq 99\%$)、TA(优级纯)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris, 超纯级, $w \geq 99.9\%$)、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 分析纯, $w \geq 99\%$)、 Fe_3O_4 ($w \geq 97\%$, $50 \sim 300\text{ nm}$)、甘油(Gly, 分析纯, $w \geq 99\%$):上海阿拉丁生化科技股份有限公司; APS(分析纯, $w \geq 98.5\%$):上海麦克林生化科技有限公司;脱胶蚕丝:江南蚕业基地;碳化钛铝(Ti_3AlC_2 , 粒径为 $38\text{ }\mu\text{m}$):壹壹科技有限公司;浓

盐酸(分析纯, $w \geq 36\%$): 湖州双林化工科技有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 MXene 的制备 将 3.2 g 氟化锂溶解于 40 mL、9 mol/L 的盐酸溶液中。随后分批次缓慢加入 2 g Ti₃AlC₂ 粉末, 在 40 °C 下反应 48 h, 通过选择性刻蚀铝层得到碳化钛。用去离子水对碳化钛进行多次洗涤: 以 5000 r/min 离心 1 min, 取沉淀重新分散于去离子水中, 重复洗涤 6~8 次, 直至上清液 pH ≥ 6 。将所得沉淀重新分散于去离子水中, 在氮气保护及冰浴条件下超声剥离 1 h, 功率 300 W, 随后以 3500 r/min 离心 30 min, 收集上清液并经真空冷冻干燥, 即可获得单层 MXene。

1.2.2 TA-Fe₃O₄@MXene 纳米片分散液的制备 称取 100 mg MXene 加入 8 mL 去离子水中, 超声处理 20 min 使其充分分散。滴加 0.01 mol/L Tris 缓冲液调节 pH 至 8.0, 再加入 40 mg TA, 室温搅拌 3 h 得到 TA@MXene 混合液。然后加入 30 mg Fe₃O₄, 补加去离子水至 10 mL, 继续搅拌 3 h。将混合液超声处理 30 min, 得到 TA-Fe₃O₄@MXene 纳米片分散液, 于 4 °C 密封保存, 备用。该分散液中 MXene 的质量浓度为 10 mg/mL, MXene、TA 与 Fe₃O₄ 的质量比为 10:4:3。

1.2.3 再生丝素蛋白溶液的制备 首先, 将蚕茧剪碎、除杂后置于 5 g/L 碳酸钠水溶液中煮沸脱胶 30 min, 该脱胶过程重复 3 次; 接着, 将丝素纤维水洗至中性, 并于 60 °C 烘干; 然后, 取 8 g 脱胶丝素纤维溶于 96 mL 氯化钙/乙醇/水三元溶剂(氯化钙、乙醇、水的物质的量之比为 1:2:8)中, 70 °C 溶解 3 h, 离心(8000 r/min, 10 min)去除不溶物; 最后, 将上清液装入透析袋(截留分子量为 14×10^3), 用去离子水透析 72 h(每 3 h 换水 1 次); 最后, 将溶液在室温挥发浓缩至 120 mg/mL, 再次离心后得纯化的浓缩液, 于 4 °C 保存备用。

1.2.4 导电水凝胶的合成与配方确定 首先, 将甘油和去离子水按体积比 1:1(此时, 甘油在混合溶剂中的体积分数($\phi(\text{Gly})$)为 50%) 在烧杯中搅拌至充分混合; 接着, 依次加入丝素蛋白溶液(7.2 mg/mL, 此时 SF 占单体总质量($w(\text{SF})$)的 3%)、AM(1.2 g)和 AA(1.2 mL), 充分搅拌至形成均相溶液; 然后, 加入 APS(1 mg)与 MBA(6 mg), 溶解后加入 2 mL TA-Fe₃O₄@MXene 分散液, 补加去离子水使总体积为 10 mL; 最后, 将混合体系静置 3 min, 在室温下通过自由基聚合原位形成 PSMTFG 水凝胶。将所得水凝胶于 4 °C 下静置 1 h, 以促进分子链缠结并增强网络结构稳定性。除非另有说明, 后文中所述“PSMTFG”均指上述优选配比的样品。

配方的筛选策略如下: 在固定单体总量(1.2 g AM+1.2 mL AA)、MBA(6 mg)和 APS(1 mg)的前提下, 系统考察以下 3 个关键变量对材料综合性能的影响: (1)TA-Fe₃O₄@MXene 分散液添加体积(0、1、2、3、4 mL); (2) $w(\text{SF})$ (0、1.5%、3%、4.5%); (3) $\phi(\text{Gly})$ (0、25%、50%、75%)。

1.3 测试与表征

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM): 采用德国蔡司(ZEISS)Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜观察样品形貌。测试前, 将样品置于去离子水中浸泡 36 h 以置换甘油, 随后冷冻干燥 48 h。样品表面经喷金处理(厚度约 5 nm)以提高导电性, 加速电压设为 10 kV。

场发射透射电子显微镜(FE-TEM): 采用美国赛默飞世尔(Thermo Fisher)Talos F200 X 型场发射透射电子显微镜观察 TA-Fe₃O₄@MXene 纳米片的合成效果。将初始分散液稀释至 0.1 mg/mL 后超声分散, 滴加至超薄碳膜的铜网上, 经真空干燥后于 200 kV 加速电压下观察 TA-Fe₃O₄@MXene 纳米片片层结构。

X 射线光电子能谱(XPS): 采用美国赛默飞世尔(Thermo Fisher)K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析样品表面的元素组成及化学态, 结合能均以 C 1s 峰(284.8 eV)为基准进行校准。

X 射线衍射(XRD): 采用德国布鲁克(Bruker)D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪采集图谱。测试条件: Cu K α 辐射源($\lambda = 0.15418$ nm), 扫描范围(2θ)为 5°~80°, 步长 0.02°, 扫描速率 5(°)/min。

力学性能: 采用上海松通 LDW-5 型电子万能试验机测试力学性能, 载荷传感器量程为 500 N, 拉伸测试采用哑铃型试样(50 mm×4 mm×4 mm), 拉伸速率为 50 mm/min; 压缩测试采用圆柱形试样(直径 15 mm, 高 18 mm), 压缩速率为 10 mm/min。每组实验重复 3 次, 结果取平均值。

抗冻性与保水性能: 将样品分别置于 -40 °C 冰箱和 60 °C 烘箱中储存 10 h, 取出后立即进行力学性能测试。采用 TA Q2000 型差示扫描量热仪(DSC), 在氮气气氛(流速 50 mL/min)下, 以 5 °C/min 的速率从 -40 °C 扫描至 100 °C, 测定抗冻性与保水性能。

传感性能: 用计算机连接的数字万用表(Keysight 34461A)来测试, 将水凝胶贴于人体皮肤, 水凝胶传感器在不同拉伸作用下的相对电阻($\Delta R/R_0$)按公式(1)计算。

$$\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: R_0 、 R 分别为无应变、有应变时水凝胶的电阻。

电导率(σ)按公式(2)计算:

$$\sigma = LA/R_0 \quad (2)$$

其中: A 为水凝胶的横截面积, L 为每对电极之间的距离。

应变因子(GF)可用于定量评价水凝胶电阻的应变敏感性, 按公式(3)计算:

$$GF = \frac{R - R_0}{R_0 \varepsilon} \quad (3)$$

其中: ε 为外加应变。

2 结果与讨论

2.1 PSMTFG 水凝胶的合成与作用机理

PSMTFG 水凝胶的制备过程与作用机理如图 1 所示。不同于传统热/紫外引发方式, 该策略采用室温、无外加能量、超快(小于 1 min)的自引发聚合路径。首先, 通过 TA 辅助功能化及超声负载 Fe_3O_4 纳米颗粒于 MXene 表面, 构建 $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ 纳米片; 随后在甘油/水体系中, 以 APS 为引发剂、MBA 为交联剂, 实现 AA、AM 与 SF 的一锅法自由基聚合。该体系的快速凝胶化由一种协同自引发机制驱动^[15]: 当加入 APS 后, Fe_3O_4 中的 Fe^{2+} 可有效还原过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 生成高活性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$); 与此同时, TA 分子中的邻苯二酚/醌氧化还原对能够将生成的 Fe^{3+} 迅速还原成 Fe^{2+} , 从而实现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的高效循环。这一循环不仅维持了催化中心的持续活性, 还保障了自由基的稳定供给, 促进单体在室温下迅速聚合交联。

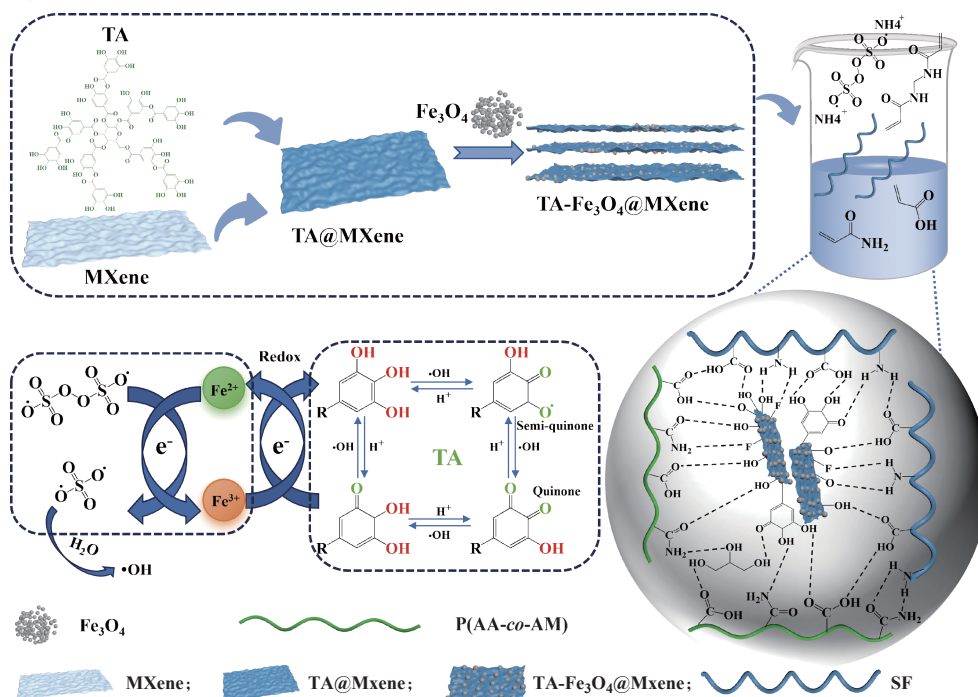


图 1 PSMTFG 水凝胶的制备过程与作用机理

Fig. 1 Preparation process and mechanism of PSMTFG hydrogel

2.2 PSMTFG 水凝胶的组成与结构

通过对 Ti_3AlCl_2 进行蚀刻, 得到具有二维层状结构的 MXene, 并将其用于后续 $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ 的合成。XRD 谱图(图 2(a))显示, 从 Ti_3AlCl_2 到 MXene, 再到 $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$, (002) 晶面的衍射峰逐渐向左偏移, 这

表明 Fe₃O₄ 负载在 MXene 表面阻止了层间堆叠, 层间距随之增大。TA-Fe₃O₄@MXene 相中出现 Fe₃O₄ 的特征峰, 表明目标产物成功合成。此外, X 射线光电子能谱表征也进一步证实了 TA-Fe₃O₄@MXene 的成功合成 (图 2(b))。XPS 分析 (图 2(c、d)) 显示: C 1s 谱中羰基 (C=O) 峰位于 288.68 eV, 结合能正移 1.2 eV, 反映 Fe³⁺ 介导的强电子耦合; O 1s 谱中 529.86 eV (Ti-O-Fe) 和 531.34 eV (C=O-Fe) 信号证实 MXene、TA 与 Fe₃O₄ 间形成配位杂化界面; FE-TEM 图像 (图 2(e)) 进一步揭示 Fe₃O₄ 纳米颗粒均匀分布于 MXene 片层上。FE-SEM 图像 (图 2(f)) 显示 PSMTFG 具有均匀致密的蜂窝状多孔结构, 表明 TA-Fe₃O₄@MXene 纳米片可均匀且稳定地整合于聚合物网络内部, 构建连续导电通路, 为复合材料实现高灵敏度应变传感性能奠定了优异的结构基础。通过对比含 Fe₃O₄ 与不含 Fe₃O₄ 的水凝胶在室温下的聚合过程 (图 2(g)) 可知, 含 Fe₃O₄ 的水凝胶在 1 min 内即发生快速聚合, 并伴有明显的放热现象; 而不含 Fe₃O₄ 的水凝胶即使放置 24 h 后仍保持液态。这是因为当 TA 单独存在时, TA 作为自由基清除剂, 使得聚合难以完成。该结果凸显了 TA-Fe₃O₄@MXene 在驱动快速自由基聚合中的关键催化作用。

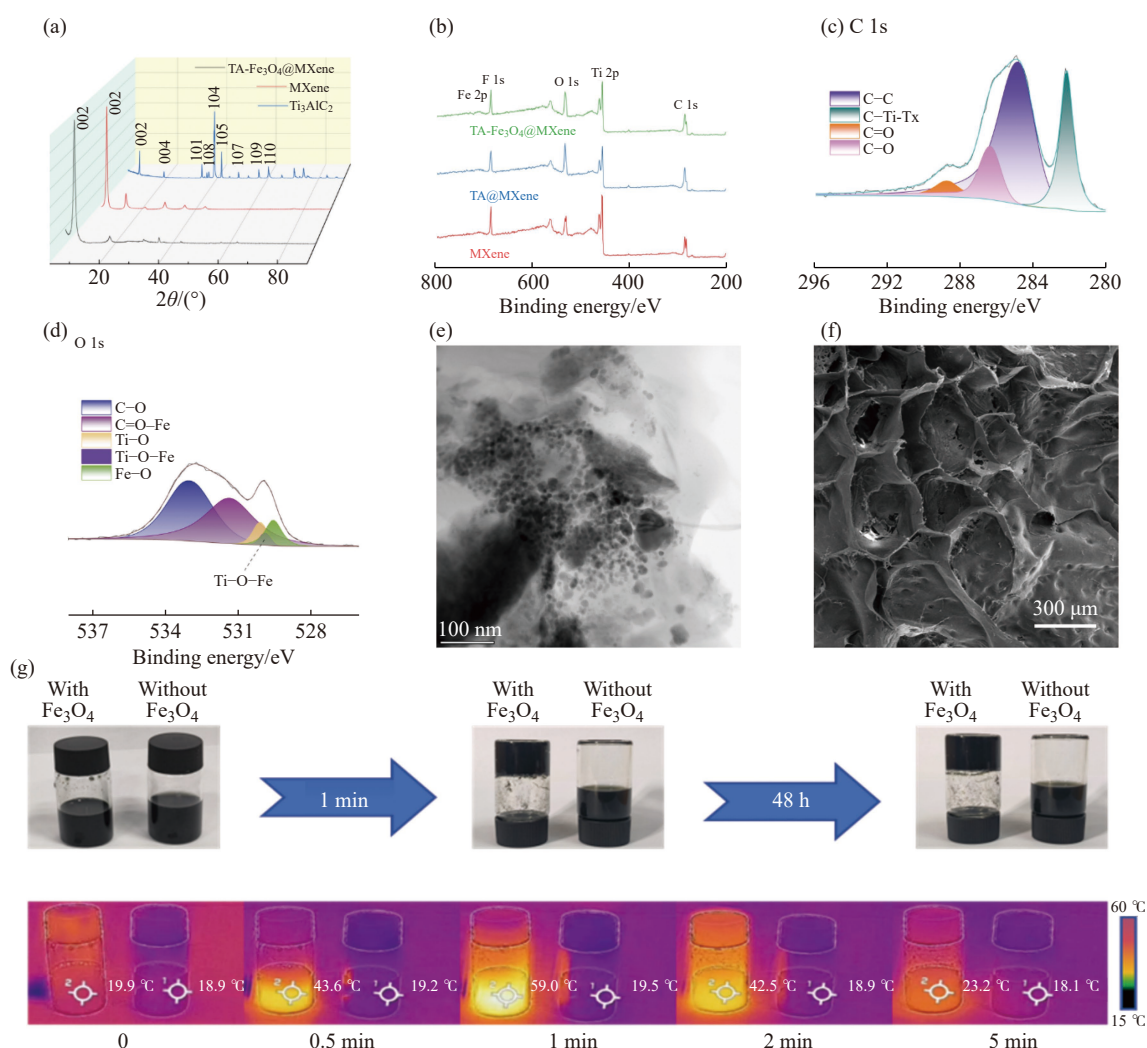


图 2 (a) Ti₃AlC₂、MXene 及 TA-Fe₃O₄@MXene 的粉末 XRD 谱图; (b) MXene、TA@MXene 及 TA-Fe₃O₄@MXene 的 XPS 全谱; TA-Fe₃O₄@MXene 的 (c) C 1s 与 (d) O 1s 高分辨 XPS 谱图; (e) TA-Fe₃O₄@MXene 的 FE-TEM 图像; (f) 冷冻干燥 PSMTFG 水凝胶的 FE-SEM 横截面图像; (g) 室温下水凝胶溶胶-凝胶转变过程的照片及红外热成像图

Fig. 2 (a) Powder XRD patterns of Ti₃AlC₂, MXene, and TA-Fe₃O₄@MXene; (b) XPS survey spectra of MXene, TA@MXene and TA-Fe₃O₄@MXene; High-resolution (c) C 1s and (d) O 1s XPS spectra of TA-Fe₃O₄@MXene; (e) FE-TEM image of TA-Fe₃O₄@MXene; (f) Cross-sectional FE-SEM image of the freeze-dried PSMTFG hydrogel; (g) Photographs and infrared thermal images illustrating the sol-gel transition process of hydrogels at room temperature

2.3 PSMTFG 水凝胶的力学性能及导电性能

Fe₃O₄ 纳米填料的引入显著提升了水凝胶的力学性能。如图 3(a) 所示, 丝素蛋白质量分数的增大虽然提

升了拉伸强度,但因 β -折叠堆叠加剧而降低了断裂伸长率。如图3(b)所示,当TA-Fe₃O₄@MXene分散液添加量为2 mL时,PSMTFG水凝胶展现出优异的力学性能,拉伸强度达282 kPa,断裂伸长率达1640%,较不含TA-Fe₃O₄@MXene的水凝胶分别提高了1.76倍和2.29倍。TA-Fe₃O₄@MXene诱导的自引发聚合不仅提高了单体转化率,还形成更致密、交联密度更高的网络结构。MXene表面丰富的-OH、-O、-F基团与TA的酚羟基/醌基协同构建多重氢键网络,一方面促进纳米片均匀分散并实现高效载荷传递,另一方面在拉伸过程中通过可逆氢键断裂耗散能量,赋予材料高强度与高延展性。然而,过量TA-Fe₃O₄@MXene导致过度交联,反而降低力学性能。由图3(c)可见,甘油体积分数亦存在最优值,过高或过低均削弱凝胶的力学性能。上述性能差异源于各组分的协同作用:SF提供刚性支撑,TA-Fe₃O₄@MXene构筑导电与增强骨架,甘油则赋予网络动态适应性,三者缺一不可。图3(d)展示了PSMTFG水凝胶在不同最大拉伸应变下的加载-卸载循环曲线。随着最大应变从200%逐步增加至1200%,其对应的能量耗散值依次为2.21、16.22、38.35、89.87、209.69、347.24 kJ/m³,表明该水凝胶具有优异且可调的能量耗散能力。如图3(e)所示,在不同应变下的单次压缩测试中,材料展现出良好的抗压性能。此外,如图3(f)所示,在50%固定应变下进行40次连续循环压缩测试,其第1和40次循环的滞回环面积分别为0.96 kJ/m³和0.50 kJ/m³,第40次与第1次的滞回环面积之比为0.52,表明材料的能量耗散能力在初始几次循环后有所衰减,但随后趋于稳定。值得注意的是,经过40次循环后,水凝胶的残余应变仅约4%,且卸载后的压缩强度完全恢复,宏观形貌亦无明显损伤。上述现象说明,尽管初始能量耗散能力有所减弱,但材料的主网络结构保持完整,具备良好的结构稳定性和可重复使用性,因而展现出可靠的循环稳定性与一定的抗疲劳性能。

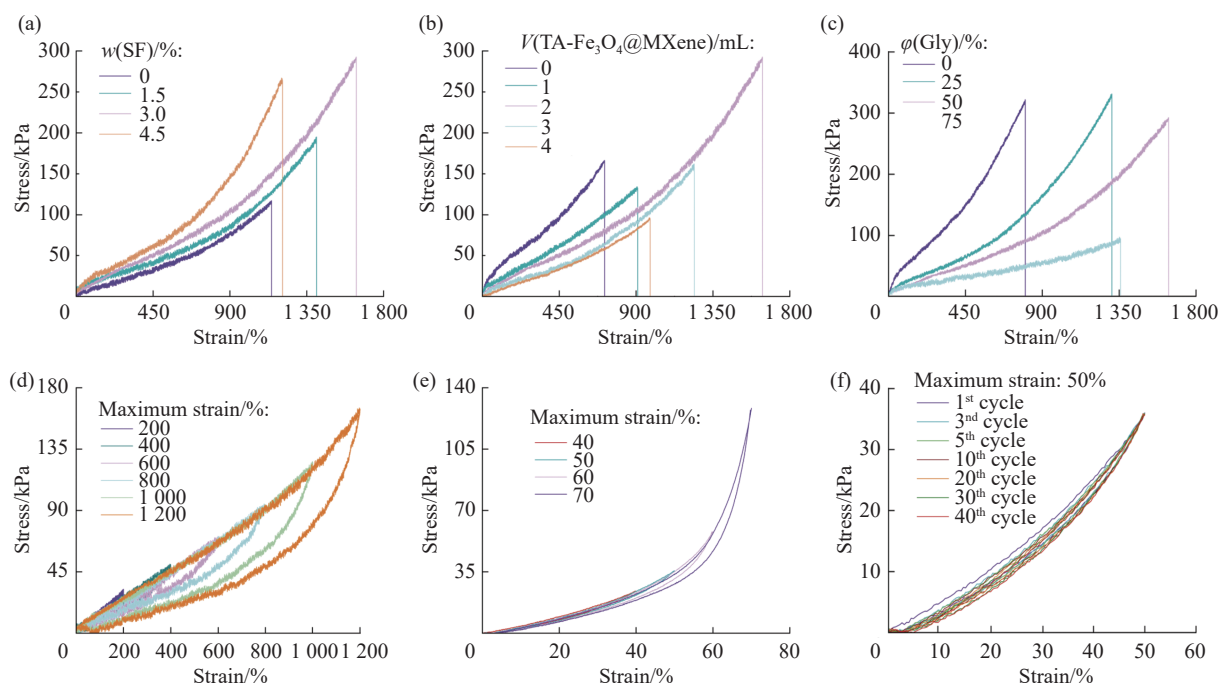


图3 (a) SF、(b) TA-Fe₃O₄@MXene、(c) Gly用量对PSMTFG水凝胶拉伸性能的影响;(d, e)不同最大应变下的加载-卸载曲线:(d)拉伸,(e)压缩;(f)PSMTFG水凝胶在50%压缩应变下连续40次循环的压缩疲劳测试曲线

Fig. 3 Effect of (a) SF, (b) TA-Fe₃O₄@MXene, and (c) glycerol amounts on the tensile properties of PSMTFG hydrogels; (d, e) Loading-unloading curves under different maximum strains: (d) tensile and (e) compressive; (f) Cyclic compression curves of PSMTFG hydrogels at 50% maximum strain for 40 consecutive cycles

如图4(a, b)所示,所得水凝胶可反复打结、扭曲和拉伸而不断裂,进一步证明其具有优异的力学性能。与最近几年发表的水凝胶传感器相比(表1),本文制备的PSMTFG水凝胶的拉伸强度比文献[16]的PcNA/MXene水凝胶更高、GF比文献[17]的SA/P(HEA-co-AA)水凝胶更高,且其断裂伸长率达到PANI/PVA/CMC-P(AM-co-AA)-Zn²⁺/EG水凝胶^[18]的4.97倍。以上结果表明,PSMTFG水凝胶充分满足可穿戴传感器对材料性能的要求。

PSMTFG水凝胶的导电性能源于TA-Fe₃O₄@MXene纳米片在聚合物基体中形成的连续导电网络。如

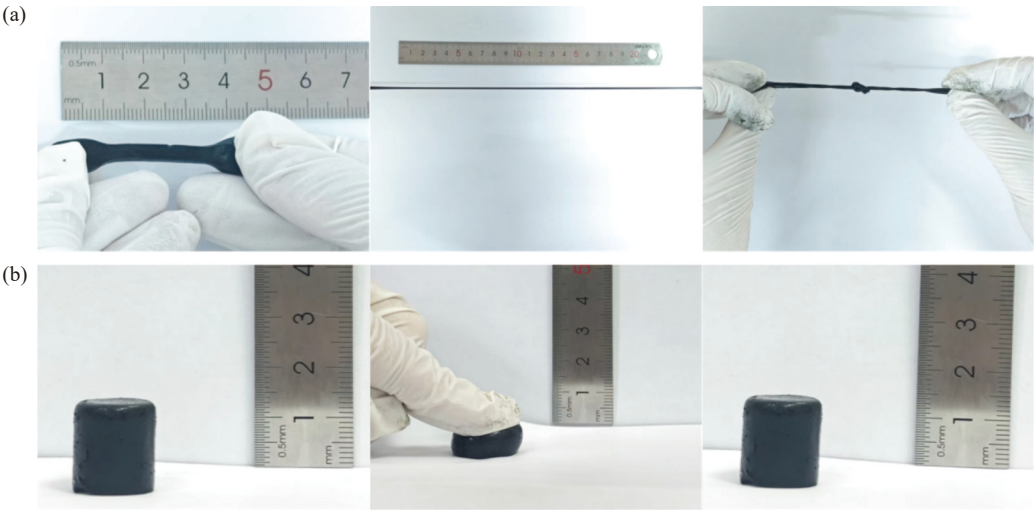


图 4 PSMTFG 水凝胶的 (a) 拉伸与结扎及 (b) 压缩
Fig. 4 (a) Stretching and knotting, and (b) compression of the PSMTFG hydrogel

表 1 PSMTFG 水凝胶与文献报道的水凝胶的性能对比

Hydrogel	Fracture stress/kPa	Fracture strain/%	GF	Ref.
CMC-Na/PAA/Fe ³⁺	112.8	682.4	2.86	[8]
PcNA/MXene	64	930	1.86	[16]
SA/P(HEA-co-AA)	546	300	3.32	[17]
PANI/PVA/CMC-P(AM-co-AA)-Zn ²⁺ /EG	838	330	2.94	[18]
PSMTFG	282	1 640	5.92	This work

图 5(a)所示, 不含填料的水凝胶几乎不导电, 而随着 TA-Fe₃O₄@MXene 用量由 1 mL 增加至 4 mL, PSMTFG 水凝胶的电导率由 130.4 μ S/cm 增大至 206.8 μ S/cm, 表明导电通路有效构建。图 5(b)展示了 PSMTFG 水凝胶的 GF, 水凝胶在 0~500% 应变范围内呈现 3 段式线性响应: 当应变为 0~150% 时, GF 为 1.60 ($R^2 > 0.99$); 当应变为 150%~300% 时, GF 为 3.32; 当应变为 300%~500% 时, GF 高达 5.92。这种多级灵敏度源于拉伸过程中导电网络的逐级重构, 尤其在 0~150% 区间高线性响应覆盖了人体关节弯曲、面部表情等典型皮肤形变范围, 适用于可穿戴监测。如图 5(c, d)所示, PSMTFG 水凝胶在不同应变下的相对电阻保持周期性稳定变化, 证明了传感器的灵敏度和恢复能力。

2.4 PSMTFG 水凝胶的传感性能

如图 6(a~c)所示, 将 PSMTFG 水凝胶贴附于手腕、膝盖和肘部关节, 在反复屈伸过程中均产生稳定、可重复的周期性相对电阻信号, 表明其对大范围关节运动具有高可靠性。此外, 当集成于喉部时, 传感器可准确捕捉语音指令, 如“OK”、“YES”、“THANKS”(图 6(d~f))引起的细微喉部振动, 通过幅值-波形特征解耦算法有效区分不同发声模式, 展现出在复杂动态生理信号采集中的卓越鲁棒性。上述结果充分证明了 PSMTFG 传感器可精准监测多尺度人体运动, 具有在柔性可穿戴健康监测与人机交互系统中的广阔应用前景。

2.5 PSMTFG 水凝胶的耐温性能

如图 7(a, b)所示, 分别在-40、25、60 $^{\circ}$ C 下存放 10 h 后, $\varphi(\text{Gly})=0$ 的 PSMTFG 水凝胶因冻结或失水而明显变脆, 而 $\varphi(\text{Gly})=50\%$ 的水凝胶则始终保持良好的柔韧性。在常温空气(25 $^{\circ}$ C, 相对湿度 50%)中放置 9 d 时, $\varphi(\text{Gly})=0$ 的水凝胶质量保留率为 40%, 而 $\varphi(\text{Gly})$ 为 25%、50% 和 75% 的水凝胶质量保留率分别达 64%、86% 和 95%(图 7(c)), 表明甘油显著抑制水分蒸发。DSC 分析显示(图 7(d)), 随着甘油体积分数的增大, 水凝胶的结晶起始温度从 2.0 $^{\circ}$ C ($\varphi(\text{Gly})=0$)降至-8.7 $^{\circ}$ C ($\varphi(\text{Gly})=25\%$); 当 $\varphi(\text{Gly}) \geq 50\%$ 时, 在-40 $^{\circ}$ C 以上未观察到结晶峰, 证实其优异的抗冻能力。

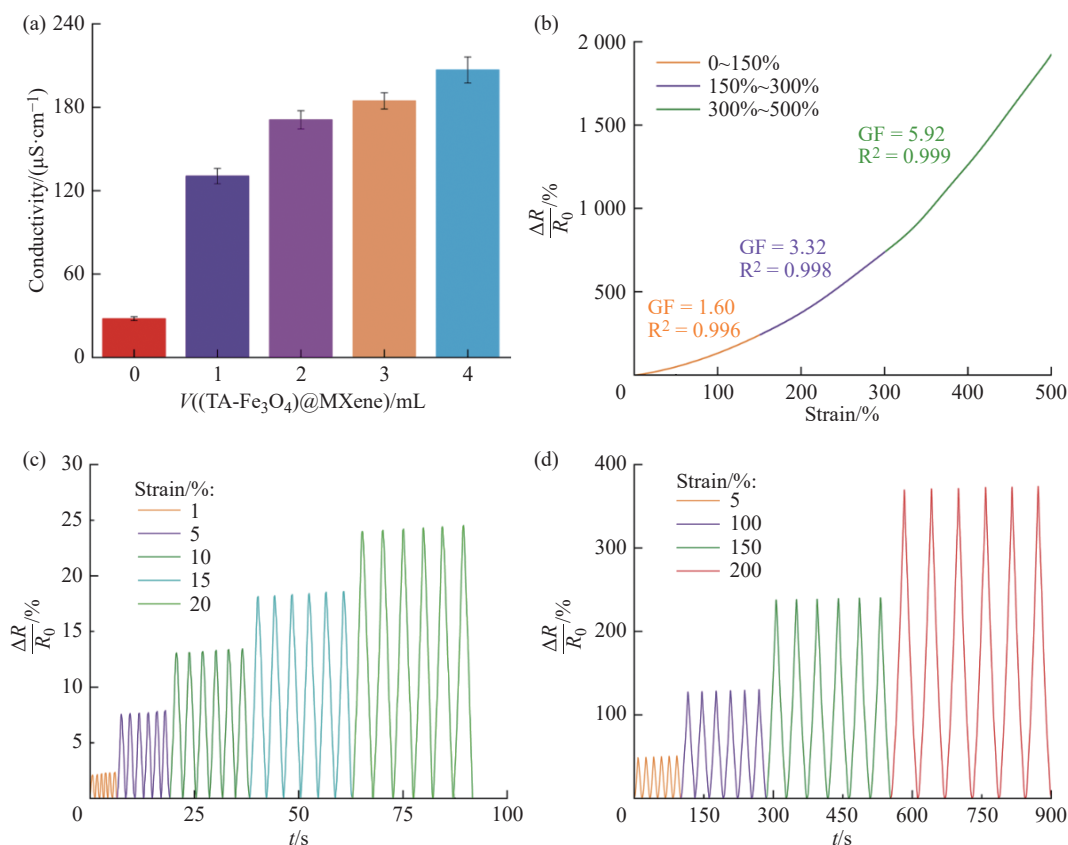


图 5 (a)不同 $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ 用量的 PSMTFG 水凝胶的电导率; (b)PSMTFG 水凝胶的相对电阻-应变响应曲线; PSMTFG 水凝胶在(c)小应变与(d)大应变下的相对电阻

Fig. 5 (a) Electrical conductivity of PSMTFG hydrogels with different $\text{TA-Fe}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ amounts; (b) Relative resistance-strain response curve of PSMTFG hydrogel; Relative resistance of PSMTFG hydrogel under (c) small strains and (d) large strains

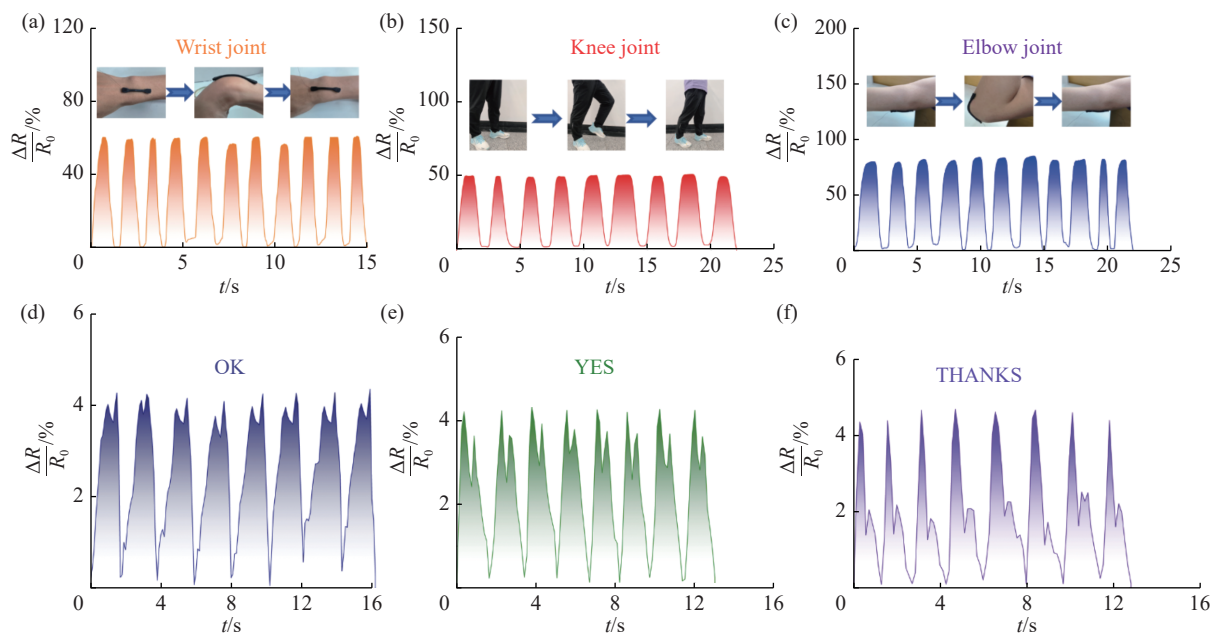


图 6 PSMTFG 水凝胶传感器在 (a) 手腕、(b) 膝盖和 (c) 肘部关节处采集的实时关节运动监测信号; 附着于喉部的 PSMTFG 水凝胶传感器在发声说出 (d) “OK”、(e) “YES”和 (f) “THANKS”时的实时电阻

Fig. 6 Real-time joint motion monitoring signals from the PSMTFG hydrogel sensor at the (a) wrist, (b) knee, and (c) elbow joints; Real-time resistance of the PSMTFG hydrogel sensor attached to the throat during vocalization of (d) “OK”, (e) “YES”, and (f) “THANKS”

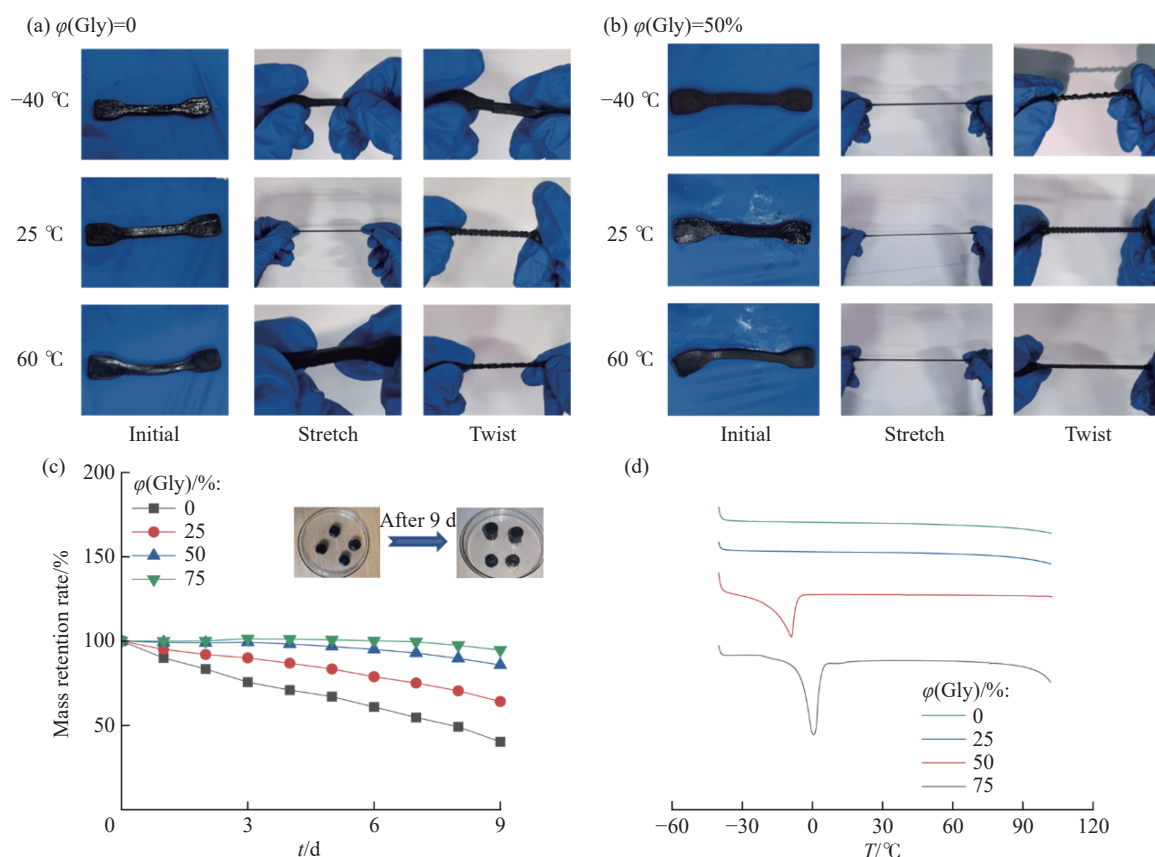


图7 (a, b) PSMTFG水凝胶在-40、25、60 °C下储存10 h后的拉伸和扭转状态对比; (c) PSMTFG水凝胶在25 °C、50%相对湿度条件下储存9 d的质量保留率; (d) PSMTFG水凝胶在加热过程中的DSC曲线

Fig. 7 (a, b) Photographs showing the stretching and twisting states of PSMTFG hydrogel after storage for 10 h at -40, 25, 60 °C; (c) Mass retention rate of PSMTFG hydrogels during storage at 25 °C, 50% RH for 9 d; (d) DSC curves of PSMTFG hydrogels with different glycerol contents during heating

3 结论

(1)通过构建TA-Fe₃O₄@MXene自引发纳米平台,开发了一种室温、超快(小于1 min)、无需外加能量输入的绿色合成策略,成功制备了PSMTFG水凝胶。该材料兼具高拉伸性(断裂应变1640%)、高拉伸强度(282 kPa)、高电导率(206.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)及优异的抗疲劳性能。

(2)PSMTFG传感器展现出宽范围(0~500%)、高灵敏度($\text{GF}=5.92$)的应变响应能力,可精准识别手指微动、关节大幅弯曲及语音等多尺度生理信号,且信号重复性好、无迟滞,适用于柔性可穿戴健康监测与人机交互。

(3)得益于甘油/水双相氢键网络与TA-Fe₃O₄@MXene的协同作用,PSMTFG在-40~60 °C宽温域内保持优异的力学柔韧性、电学稳定性与保水性能,当 $\phi(\text{Gly})=75\%$ 时,PSMTFG在常温空气中放置9 d的质量保留率达95%,优异的环境适应性为高性能、可持续柔性电子器件开发开辟了新路径。

参考文献:

- [1] YU Y, ZHOU Z J, RUAN H, LI Y Q. High conductivity, low-hysteresis, flexible PVA hydrogel multi-functional sensors: Wireless wearable sensor for health monitoring [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 158877.
- [2] SUN S X, YUAN R X, LING S W, ZHOU T T, WU Z Q, FU M Y, HE H N, LI X L, ZHANG C H. Self-healable, self-adhesive and degradable MXene-based multifunctional hydrogel for flexible epidermal sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(6): 7826-7837.
- [3] ZHANG Y F, PAN W L, DONG Y L, DING J N, XU L. Stretchable, fast response and adhesive MXene-based hydrogels for wearable strain sensor [J]. *Composites Communications*, 2025, 53: 102245.

- [4] YOU L J, ZHENG Z J, XU W J, WANG Y, XIONG W J, XIONG C H, WANG S Y. Self-healing and adhesive MXene-polypyrrole/silk fibroin/polyvinyl alcohol conductive hydrogels as wearable sensor [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263(2): 130439.
- [5] 刘延源, 赵博文, 张静, 张琰. 可黏附的自修复导电水凝胶的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(5): 408-415.
LIU Y Y, ZHAO B W, ZHANG J, ZHANG Y. Preparation and properties of adhesive self-healing conductive hydrogels [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(5): 408-415.
- [6] ZOU Y X, LIU G Q, WANG H X, DU K, GUO J L, SHANG Z L, GUO R S, ZHOU F, LIU W M. Ultra-stretchable composite organohydrogels polymerized based on MXene@tannic acid-Ag autocatalytic system for highly sensitive wearable sensors [J]. *Small*, 2024, 20(47): 2404435.
- [7] KUANG X, ARICAN M O, ZHOU T, ZHAO X H, ZHANG Y S. Functional tough hydrogels: Design, processing, and biomedical applications [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(2): 101-114.
- [8] 陶卉, 张雨萱, 陈钰倩, 曹峥, 王东, 吴盾, 成骏峰, 陶国良, 刘春林. 羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸导电水凝胶的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2026, 39(1): 34-44.
TAO H, ZHANG Y X, CHEN Y Q, CAO Z, WANG D, WU D, CHENG J F, TAO G L, LIU C L. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose/poly(acrylic acid) conductive hydrogel and its properties [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2026, 39(1): 34-44.
- [9] REN J, YANG X, XIANG X. Carboxymethyl cellulose-reinforced sandwich-structured carbon nanotube composite hydrogels for strain sensing and joule heating [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 369: 124291.
- [10] YI S R, LV X, ZHANG X K, CHEN J Z, FANG D, JIA H W, MA Y M, XU W, YANG X N. Multifunctional composite hydrogels based on hydroxypropyl cellulose for catalytic degradation of organic pollutants and high-performance wearable sensors [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 307: 141689.
- [11] LI J M, HUANG Y X, HAO C X, LIU T Y, YANG L, LI S Q, PI M Y, ZHANG D K. Metal-ion and cellulose nanofibers-reinforced polyacrylamide (PAM)/polyvinyl alcohol (PVA) conductive organohydrogels for flexible strain sensors [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 331: 148423.
- [12] ROY A, AFSHARI R, JAIN S, ZHENG Y T, LIN M H, ZENKAR S, YIN J Y, CHEN J, PEPPAS N A, ANNABI N. Advances in conducting nanocomposite hydrogels for wearable biomonitoring [J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54(5): 2595-2652.
- [13] ZHANG Y, LIU H, WANG P, YU Y Y, ZHOU M, XU B, CUI L, WANG Q. Stretchable, transparent, self-adhesive, anti-freezing and ionic conductive nanocomposite hydrogels for flexible strain sensors [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 186: 111824.
- [14] ZHANG X Y, SUN Q R, YU X H, WANG W X, BAI L J, CHEN H, WEI K, YANG L X. Polydopamine-modified MXene toward anti-freezing and self-healing hydrogel flexible sensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 526: 171342.
- [15] QIN D E, LIU C Y, SONG K L, RAMAKRISHNA S. Bioinspired silk fibroin/poly-acrylic acid high-performance hydrogel sensors with micro-architecture prepared by rapid polymerization via TA-Fe₃O₄@MXene catalytic system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170300.
- [16] CHEN F Y, DENG H F, LI G Q, LI X, PAN J Z, LIU T, GONG T. High-sensitivity wearable multi-signal sensor based on self-powered MXene hydrogels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151221.
- [17] LI Z S, ZENG L P, HE P Y, WU D, HAN S Y, YAO Y T, ZHANG D W, GAO L K, ZHAO J N, HUO P F. MXene-enhanced multifunctional hydrogel for ultrasensitive strain sensing and self-powered triboelectric energy harvesting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170080.
- [18] HAN Y H, LIU Y Y, LIU Y D, JIANG D W, WU Z J, JIANG B, YAN H, TOKTARBAY Z. High-performance PVA-based hydrogels for ultra-sensitive and durable flexible sensors [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(1): 154.

(责任编辑: 王吉晶)