文章编号： 1008-9357(2026)05-0401-11 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260421002

体温触发原位固化深共晶凝胶电极的制备及传感应用

雷国强， 陈 硕
（东华大学生物与医学工程学院, 上海 201620）

摘 要： 为解决传统的商用 Ag/AgCl 电极及常规的水凝胶电极易脱水失效及低温冻结等问题，本研究以硫辛酸 (LA) 为氢键受体、百里香酚 (Thymol) 为氢键供体，构建了 LA-Thymol 深共晶基质，结合聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 与聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT∶PSS) 制备了低黏度前驱体。该前驱体溶液涂敷于皮肤后，仅依赖 37 ℃ 体温即可自发原位开环聚合成高共形的复合深共晶凝胶 (PP-DEG) 柔性传感电极。该电极的电导率达 89.6 S/m，兼具优异的力学性能、黏附性、抗冻保湿性及生物相容性；其在表面肌电信号采集中的静态信噪比高达 34.40 dB，抗运动干扰能力强，在长效神经肌肉监测与功能评估领域具有广阔的应用前景。

关键词： 深共晶凝胶；硫辛酸；原位聚合；柔性生物电极；表面肌电信号
中图分类号： TB381 **文献标志码：** A

Fabrication and Sensing Applications of Body-Temperature-Triggered *In Situ*-Curing Deep Eutectic Gel Electrodes

LEI Guoqiang, CHEN Shuo
（College of Biological Science and Medical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China）

Abstract: To address the critical limitations of commercial Ag/AgCl electrodes and conventional hydrogel electrodes, such as dehydration-induced failure and freezing at low temperatures, an innovative strategy utilizing a deep eutectic system to regulate *in situ* polymerization was proposed. A hydrophobic lipoic acid (LA)-Thymol deep eutectic matrix was constructed using LA as the hydrogen bond acceptor and Thymol as the hydrogen bond donor, successfully reducing the melting point of LA within the eutectic system to approximately 33 ℃. A low viscosity precursor was prepared at room temperature by incorporating polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)∶poly(styrenesulfonate) (PEDOT∶PSS) aqueous dispersion. Upon application to the skin, this system requires no ultraviolet light or high temperature assistance. Relying solely on the physiological body temperature of 37 ℃, it spontaneously triggers the *in situ* ring opening polymerization of LA, forming a highly conformal composite deep eutectic gel (PP-DEG) flexible sensing electrode. The results demonstrate that the deep eutectic gel achieves a high conductivity of 89.6 S/m and exhibits excellent mechanical and adhesive properties, along with outstanding anti-freezing and long lasting moisturizing characteristics. *In vitro* cytotoxicity, antibacterial, and antioxidant evaluations confirm the exceptional biocompatibility and tissue safety of this electrode. In the

收稿日期： 2026-04-21
基金项目： 上海市 2024 年度“科技创新行动计划”启明星项目 (24YF2701400)
作者简介： 雷国强（2000—），男，安徽亳州人，硕士生，主要研究方向为柔性生物电子材料。E-mail: lei.guoqiang@foxmail.com
通信联系人： 陈 硕，E-mail: schen@dhu.edu.cn
引用格式： 雷国强，陈 硕. 体温触发原位固化深共晶凝胶电极的制备及传感应用 [J]. 功能高分子学报，2026，39(5)：401-411.
Citation: LEI Guoqiang, CHEN Shuo. Fabrication and Sensing Applications of Body-Temperature-Triggered *In Situ*-Curing Deep Eutectic Gel Electrodes [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(5): 401-411.

verification of surface electromyography signal acquisition, the electrode exhibits an extremely low contact impedance and a high static signal to noise ratio of 34.40 dB. Furthermore, it maintains excellent anti-baseline drift capability under vigorous motion conditions, demonstrating broad application prospects in the field of long-term flexible wearable physiological monitoring.

Key words: deep eutectic gel; lipoic acid; *in situ* polymerization; flexible bioelectrode; surface electromyography

近年来，柔性可穿戴传感电极在智能医疗、无创健康监测和人机交互等领域受到广泛关注[1,2]。这类电极作为连接人体与电子设备的物理界面，需要具备优异的柔韧性、生物相容性以及稳定的电生理信号采集能力[3]。然而，当前广泛采用的商用 Ag/AgCl 电极在开放环境中极易因内部电解质水分挥发而脱水硬化，导致接触阻抗急剧上升与信号严重衰减[4]。在低温环境下，常规的水凝胶电极内部游离水易结冰而丧失柔韧性[5]。因此，开发兼具高保真信号采集能力与极端环境耐受性的新型深共晶凝胶电极仍是该领域面临的一项重大挑战[6]。

硫辛酸 (LA) 是一种天然小分子，其分子结构末端含有的动态五元二硫环赋予了聚合物优异的本征柔性与自适应网络重组能力，是构建柔性表皮器件的理想基材[7]。然而，由于分子间强烈的氢键二聚化与规则的晶格堆叠，LA 的熔点较高 (60～62 ℃)，常规的开环聚合往往依赖于高温加热 (66 ℃ 以上) 或强紫外线辐照等非生理兼容的触发条件[8]。这种高能耗、非温和的聚合壁垒从根本上限制了其在柔软且对温度敏感的人体表皮上直接原位成型与保形贴附的可行性。为了打破这一热力学限制，引入深共晶溶剂策略是一种颇具潜力的理论思路[9]。深共晶体系能够通过内部建立的密集非共价氢键网络，显著降低混合物的宏观熔点[10]。Liu 等[11] 研究表明，具有多重氢键网络的深共晶基质能够有效调控混合物的热力学状态。此外，百里香酚 (Thymol) 具有天然的生物活性，能够通过干扰微生物细胞膜的完整性有效抑制细菌滋生，同时其酚羟基结构具有显著的自由基清除能力[12]。Wang 等[13] 开发了基于 Thymol 的抗菌深共晶凝胶，该体系在皮肤创面环境下表现出优良的抗菌和抗炎特性。在赋予聚合物网络导电性方面，可以通过向聚合物网络中加入碳纳米管、氧化石墨烯、二维过渡金属碳/氮化物（MXene）、金属纳米线和聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT∶PSS) 等导电物质来实现[14,15]。PEDOT∶PSS 因其良好的生物相容性和电子导电性被广泛应用于导电聚合物网络的制备中[16]。He 等[17] 制备的掺杂 PEDOT∶PSS 的复合网络在不同拉伸应变下表现出稳定的电学响应，展示出良好的监测能力。如何精准设计氢键供体-受体配对，将单体的聚合活化温度精准调控至贴近人体体温的狭窄窗口，并协同实现微弱生理电信号的高效传导，目前尚未有系统性的突破。

本文创新性地提出并制备了一种体温触发原位固化的高性能复合深共晶凝胶 (PP-DEG) 电极，以 LA 为氢键受体、Thymol 为氢键供体，成功构建了 LA-Thymol 深共晶基质，并将其熔点控制在 33 ℃ 左右。在室温条件下，将该基质与聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）交联剂及 PEDOT∶PSS 导电分散液直接共混，形成低黏度透明前驱体。该前驱体溶液涂敷于皮肤后，无需任何外部能量源介入，仅依靠人体体温即可自发触发 LA 单体的开环聚合。该策略不仅实现了电极与表皮微观皮纹的无缝分子级共形贴附，还通过深共晶基质特有的极性诱导作用重塑了 PEDOT∶PSS 的微观构象，使其最高体电导率跃升至 89.6 S/m。本文系统探究了该电极的共晶调控机制，表征了 PP-DEG 的抗冻、耐储存、抗菌、抗氧化、力学、电学以及生物安全性等，并在剧烈运动情况下，验证了其高达 34.40 dB 信噪比的高保真表面肌电信号采集能力，为可穿戴表皮电子器件的底层材料设计提供了全新的范式。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

LA(w≥99%) 、Thymol (w≥99.5%): 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PEGDA(数均分子量 700, w=99%): Sigma-Aldrich 公司; PEDOT∶PSS 导电分散液 (PEDOT∶PSS 质量分数为 1.3%～1.5%): 贺利氏公司; 无水乙醇 (分析纯): 国药集团化学试剂有限公司。抗菌与抗氧化测试采用大肠杆菌 (*E. coli*)、金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 标准菌株及 1,1-二苯基-2-苦基肼 (DPPH) 试剂。细胞培养用的 L929 小鼠成纤维细胞株、CCK-8 细胞活性检

测试剂盒及活/死细胞双染试剂盒均由标准生物试剂供应商提供。实验全程采用去离子水。

1.2　PP-DEG 前驱体溶液的制备

在室温 (约 25 ℃) 及常规空气氛围条件下, 按照 3∶2 的质量比精确称取 LA 与 Thymol 粉末, 置于洁净的玻璃反应瓶中。滴加少量无水乙醇作为分散剂, 采用磁力搅拌器, 以 300 r/min 的转速搅拌, 得到淡黄色、均一透明的 LA-Thymol 深共晶液相基质。在维持搅拌的状态下, 向该液相基质中缓慢滴加占体系总质量 5% 的 PEGDA; 逐滴加入 PEDOT∶PSS 导电分散液, 使其质量分数分别为 0.68%、1.23%、2.00%、2.65%, 制得系列前驱体 (得到的电极分别命名为 PP-DEG-1、PP-DEG-2、PP-DEG-3、PP-DEG-4)。将反应容器用锡箔包裹避光, 持续搅拌 15 min 以确保各组分在微观尺度上均匀分散。混合完毕后, 将溶液转移至真空脱泡箱中, 在室温下施加−0.1 MPa 负压抽真空 10 min, 彻底去除气泡, 制得具备良好流动性的 PP-DEG 前驱体溶液。

1.3　PP-DEG 电极的制备

PP-DEG 电极的原位制备过程及微观结构演变示意图如图 1 所示, 图中 PolyLA 表示聚硫辛酸, ROP 表示开环聚合。首先, 用 75%(体积分数)医用酒精棉片对人体目标测试区域的皮肤表面进行擦拭与脱脂处理, 待溶剂自然挥发完全。随后, 借助预先设定好尺寸的柔性硅胶掩膜板, 将上述经彻底脱泡处理的均一液态前驱体溶液均匀涂敷于预处理后的皮肤表面。在自然空气氛围且无任何外部热源或光源辅助激发的条件下, 仅依靠人体约 37 ℃ 的体温作为唯一热力学驱动, 静置 5～10 min。体系内的单体在体温诱导下自发完成聚合与交联, 实现由液态向固态的快速相变, 最终原位构筑出与人体表皮微观纹理紧密且共形贴附的 PP-DEG 柔性传感电极。

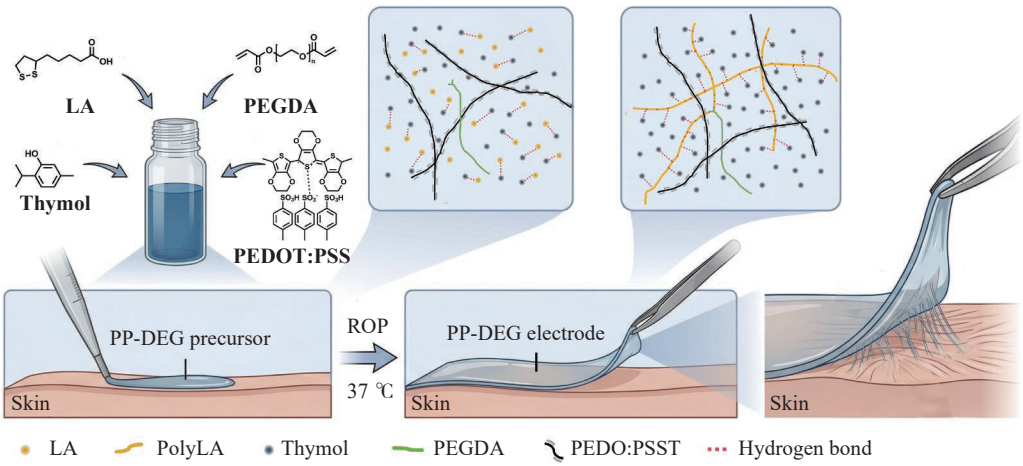


图 1　PP-DEG 电极的原位制备过程及微观结构演变示意图

Fig. 1　Schematic illustration of the *in situ* preparation process and microstructural evolution of PP-DEG electrode

1.4　结构与性能表征

1.4.1　*分子结构与热力学性能测试*　采用理论计算绘制 LA 与 Thymol 分子的静电势 (ESP) 分布图以分析其电荷互补性, 并结合核磁共振波谱仪 (NMR, Bruker AVANCE 400 型) 测定的 ^{1}H-NMR 谱图进一步验证体系内形成的氢键相互作用。为了探究深共晶体系的相变与结晶行为, 采用差示扫描量热仪 (TA Instruments DSC 25 型) 在氮气保护下以 10 ℃/min 的升温速率进行热流扫描, 测试区间为 10～80 ℃, 绘制出不同 Thymol 与 LA 质量比 (m(Thymol)/m(LA)) 的固液相图。用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance 型) 分析不同 PEDOT∶PSS 质量分数下凝胶样品的非晶态微观结构。通过共聚焦拉曼光谱仪 (Lab RAM HR Evolution 型) 对 LA 和 PP-DEG 进行测试, 激发波长为 633 nm, 监测二硫键特征峰的演变规律。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet iS50 型) , 在衰减全反射(ATR)模式下, 对比分析单体、前驱体及固化凝胶的官能团红移与消失情况, 以明确该体系热致交联过程中的化学结构演变, 波数范围为 500～4000 cm^{-1}。

1.4.2　*力学与界面黏附测试*　将固化样品裁切为 50 mm×5 mm×0.5 mm 的长方形, 使用万能材料试验机 (Instron ZQ-990LB 型) 在 50 mm/min 的拉伸速率下进行单轴破坏性拉伸测试, 记录应力-应变曲线, 并据此计算材料的杨氏模量、断裂应力及断裂伸长率。在界面黏附性能的评估方面, 采用 180°剥离测试和搭接剪切测试对材料进行定量分析, 从而全面评估凝胶材料的柔软度及其与目标基底之间共形贴附的力学稳定性。

1.4.3 电化学性质与环境稳定性评估 样品的电导率采用四探针测试仪(NAPSON TS-7D 型)进行精确测量。同时,利用电化学工作站在三电极体系下执行交流阻抗谱 (EIS) 测试 (频率扫描范围设定为 10^1～10^6 Hz),以获取并对比 PP-DEG 电极与传统商用凝胶电极的阻抗-频率特征曲线。为了评估材料的环境耐受性,将制备好的固化样品分别置于−20 ℃ 的极端冷冻环境以及相对湿度为 40%～50% 的室温条件下裸露存放 4 周。老化处理结束后,重新对样品的电导率、拉伸应力-应变曲线以及搭接剪切强度进行全面复测,以此评价样品在长期储运环境下的理化性能保持率。

1.4.4 抗菌与抗氧化性能测试 抗菌性能测试采用浸提液法:将紫外灭菌后的 PP-DEG 样品按 0.1 g/mL 的质量浓度浸泡于标准磷酸盐缓冲液(PBS)中,于 37 ℃ 恒温摇床浸提 24 h,收集上清液备用。抗菌活性测试采用平板涂布法:将 0.1 mL PP-DEG 浸提液分别与 0.9 mL 稀释至 1×10^6 CFU/mL 的大肠杆菌与金黄色葡萄球菌悬液混合,在 37 ℃ 下动态共孵育 4 h,随后梯度稀释并均匀涂布于固体琼脂平板上,培养 24 h 后进行菌落计数以计算抑菌率。抗氧化性能采用 DPPH 自由基清除实验评估:将干燥的 PP-DEG 凝胶浸入 0.15 mmol/L 的 DPPH 无水乙醇溶液中,避光反应 30 min 后,利用紫外-可见分光光度计测定反应液在 517 nm 处的吸光度,从而计算自由基清除率。

1.4.5 体外细胞毒性评价 选用 L929 小鼠成纤维细胞株作为体外模型,评估电极材料的生物相容性。将对数生长期的细胞以 8×10^4 cells/well 的密度接种于 48 孔板中,置于含 5%(体积分数) CO_2 的 37 ℃ 恒温培养箱中贴壁培养 24 h,随后将原培养液替换为经过滤、除菌处理后的 PP-DEG 标准浸提液。共培养 1 d 和 3 d 后进行定性与定量评估:采用活/死细胞双染试剂盒对细胞进行染色,PBS 充分洗涤后,用荧光倒置显微镜观察活细胞 (呈现绿色荧光) 与死细胞 (呈现红色荧光) 的形态分布与增殖密度。定量评估采用 CCK-8 法:向各孔中加入含 10%(体积分数)CCK-8 试剂的新鲜培养基,避光孵育 2 h 后,将液体转移至 96 孔板,利用酶标仪在 450 nm 波长下测定吸光度。最终以空白培养基处理组作为对照,计算相对细胞存活率。

1.4.6 表面肌电信号采集验证 测试前,用 75%(体积分数)医用酒精棉片对健康受试者前臂屈肌处的皮肤进行彻底的擦拭与角质脱脂处理。待局部皮肤完全干燥后,将原位固化成型的 PP-DEG-3 电极与商用 Ag/AgCl 凝胶电极以相同的电极间距平行贴敷于目标肌群表面。信号采集依托多通道电生理记录系统进行,采样频率设置为 2000 Hz。测试方案涵盖常态与动态干扰两种工况:在常态干扰下,受试者按预定节律交替执行手臂放松与最大随意握拳收缩动作;随后引入动态干扰,要求受试者在握拳周期内剧烈晃动测试手臂,以模拟运动状态下皮肤形变带来的界面拉扯。采集完成后,通过信号处理算法提取目标放电电位的有效均方根值及静息期的基线噪声电平,定量计算信噪比 (SNR)。此外,利用短时傅里叶变换生成相应的时频域功率谱图,以直观对比两种电极在全频带内的能量分布特征及低频杂波干扰程度。

2 结果与讨论

2.1 LA-Thymol 深共晶体系的热力学机理

本文引入了 Thymol 作为深共晶体系的氢键供体,LA 中的羧基则作为氢键受体。从 LA 与 Thymol 的 ESP 图(图 2 (a))可以直观地看出 Thymol 苯环上的酚羟基区域呈现明显的正电性,在图中用蓝色区域显示;而 LA 端部的羧基氧原子呈现强烈的负电性,在图中用红色区域显示,这种电荷互补性为强氢键的形成提供了先决条件。

为了在实验层面证实这一相互作用,本文对混合体系进行了 ^{1}H-NMR 分析,结果如图 2 (b) 所示。形成共晶体系后,Thymol 中特征的酚羟基质子 (H_a) 的化学位移发生了显著的低场偏移。这种共振频率的低场偏移表明,羟基中氢原子周围的电子云密度因与 LA 羧基氧原子形成氢键而降低,从而证实了两者之间强大的非共价结合力。

这种微观层面的超分子纠缠在宏观热力学上表现为显著的熔点 (T_m) 下降现象。图 2 (c) 的 DSC 测试结果清晰地描绘了该体系的相图:随着共晶体系中 m(Thymol)/m(LA) 的增大,混合物的吸热峰向低温方向大幅移动。如图 2 (d) 所示,当 m(Thymol)/m(LA) 达到 2/3 时,体系的熔点急剧下降至 33.17 ℃。这一极其关键的转变温度略低于人体正常体温,从热力学角度赋予了 LA-Thymol 共晶体系接触皮肤即熔融的智能响应特性,为后续的聚合反应扫清了能垒障碍。

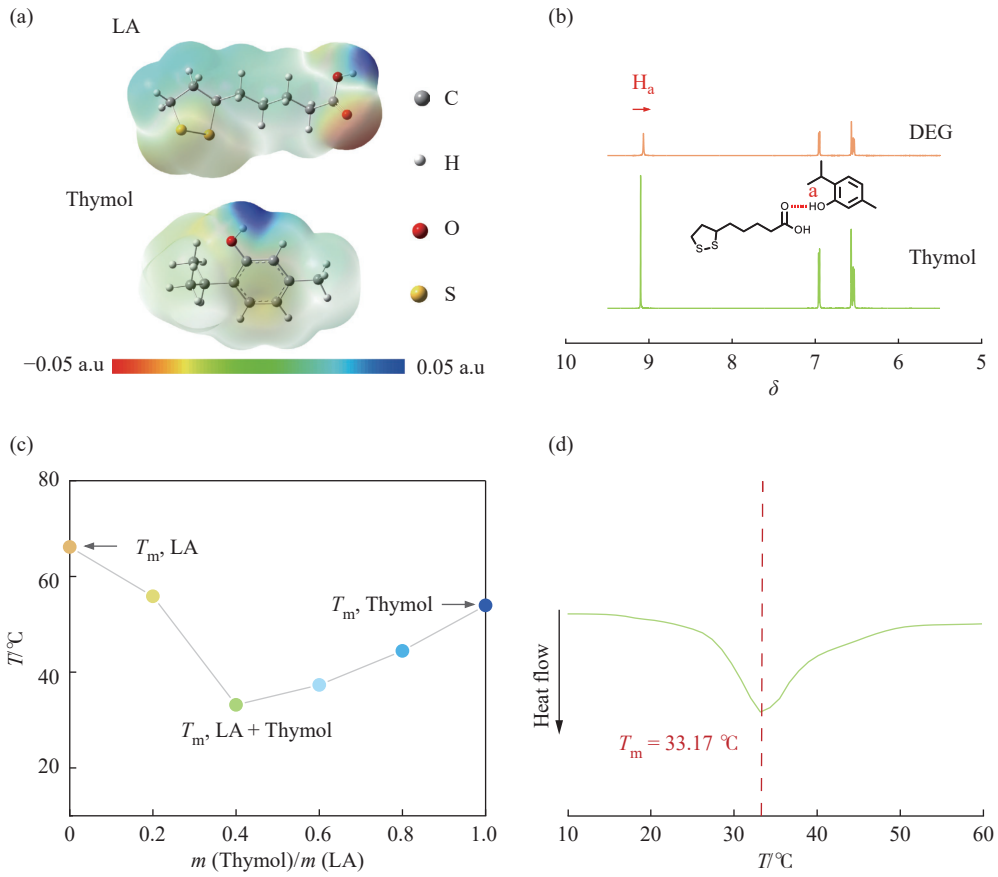


图 2　LA-Thymol 体系的相互作用及热力学表征: (a) LA 与 Thymol 的 ESP 图; (b) ^{1}H-NMR 谱图及分子间氢键相互作用示意图; (c) 体系的固液相图; (d) *m*(Thymol)/*m*(LA) 为 2/3 混合物的 DSC 曲线

Fig. 2　Interaction and thermodynamic characterization of the LA-Thymol system: (a) ESP maps of LA and Thymol; (b) ^{1}H-NMR spectra and schematic of intermolecular hydrogen bonding; (c) Solid-liquid phase diagram of the system; (d) DSC curve of the mixture with *m*(Thymol)/*m*(LA) = 2/3

2.2　PP-DEG 电极的理化性能

本文用变温拉曼光谱对聚合过程进行了原位示踪, 结果如图 3 (a) 所示。在室温状态下, PP-DEG 前驱体在 510 cm^{-1} 处呈现出 1 个尖锐且单一的拉曼特征峰, 对应于完整的闭环二硫键。当系统温度缓慢升高至 37 ℃时, PP-DEG 电极的该特征峰劈裂为 507 cm^{-1} 和 523 cm^{-1} 处的 2 个新峰, 且强度显著衰减。这一现象在光谱学上是二硫键发生均裂、五元环被打开的直接证据, 标志着硫辛酸单体由环状结构向长链聚合物结构的转变[18]。这种由体温触发的化学结构演变, 证实了 LA-Thymol 深共晶体系较低的反应温度, 为在人体体温条件下实现电极的原位构筑提供了坚实的热力学依据。

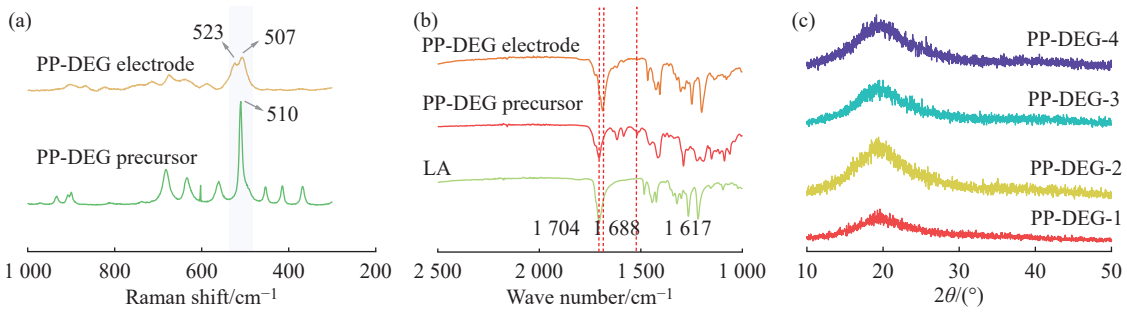


图 3　PP-DEG 凝胶的结构表征: (a) PP-DEG 前驱体(室温)与 PP-DEG 电极(37 ℃)的拉曼光谱图; (b) LA、PP-DEG 前驱体及 PP-DEG 电极的红外光谱图; (c) 不同 PP-DEG 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 3　Structural characterization of the PP-DEG gels: (a) Raman spectra of PP-DEG precursor (room temperature) and PP-DEG electrode (37℃); (b) FT-IR spectra of LA, PP-DEG precursor, and PP-DEG electrode; (c) XRD patterns of different PP-DEG samples

通过傅里叶变换红外光谱(图 3 (b))分析可知, 固化后的 PP-DEG 电极样品中, 原本属于 PEGDA 的碳碳双键特征峰 (1 610～1 640 cm^{-1}) 几乎消失。这表明 PEGDA 两端的丙烯酸酯基团作为交联锚点, 通过自由基加成反应与 PolyLA 链端的硫自由基发生了共价偶联, 成功淬灭了末端游离基, 从热力学上抑制了可逆解聚反应的发生。此外, 相比于 PP-DEG 前驱体, PP-DEG 电极光谱中 C═O 伸缩振动峰和 O—H 伸缩振动峰均向低波数方向红移, 这证明固化后的聚合物基质中, Thymol 与 PolyLA 骨架之间维持着密集的氢键网络。这种由共价键提供骨架强度、氢键提供动态耗散能力的双重交联机制, 赋予了 PP-DEG 电极优异的力学稳定性。

值得注意的是, 导电填料 PEDOT:PSS 的引入并未破坏该非晶态网络的柔顺性。图 3 (c) 的 XRD 图谱显示, 不同 PP-DEG 样品在低角度区域仅表现出典型的宽泛无定形弥散峰, 不存在明显的锐利结晶衍射峰。这种无定形结构对于维持柔性电极的低模量和高拉伸性至关重要, 保证了聚合物链段具备较高的运动能力, 从而使电极表现出低弹性模量与高拉伸性能[19]。PP-DEG 电极能够与皮肤表面的微观纹理实现紧密的共形贴附, 为获取高信噪比的生理电信号提供结构保障。

2.3 PP-DEG 电极的力学与黏附性能

如图 4 (a) 所示, PP-DEG 体系表现出典型的软弹性体特征。随着导电组分 PEDOT:PSS 的质量分数从 0.68% (PP-DEG-1) 增大至 2.65% (PP-DEG-4), 材料的力学特性发生了显著的由“极软”向“强韧”的转变。具体而言, PP-DEG-1 展现出极佳的延展性, 其断裂应变高达 831.57% ± 53.34%, 杨氏模量极低((63.00 ± 6.67) kPa), 断裂应力为 (0.07 ± 0.02) MPa。PP-DEG-4 则表现出更强的刚性, 杨氏模量提升至 (1.16 ± 0.15) MPa, 断裂应力提升至 (0.31 ± 0.05) MPa。

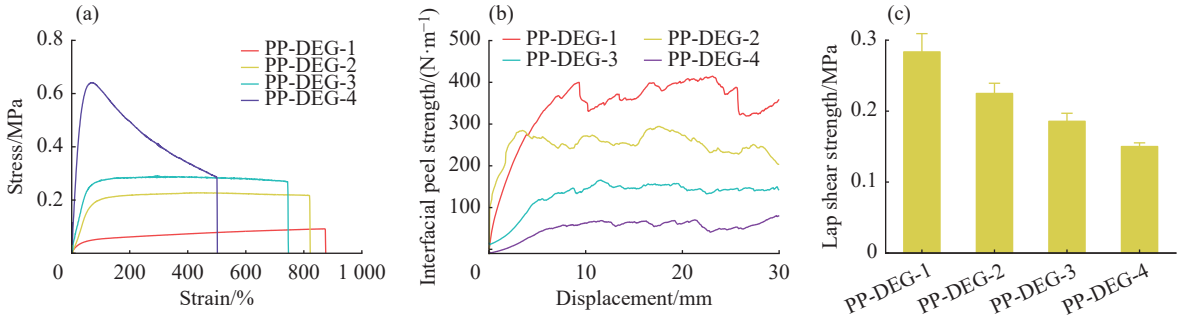


图 4 不同 PP-DEG 电极的力学与黏附性能: (a) 应力-应变曲线; (b) 界面剥离强度-位移曲线; (c) 搭接剪切强度

Fig. 4 Mechanical and adhesive properties of different PP-DEG electrodes: (a) Stress-strain curves; (b) Interfecial peel strength-displacement curves; (c) Lap shear strength

为评估材料的界面黏附能力, 本研究首先进行了 180°剥离测试, 结果如图 4 (b) 所示。PP-DEG 系列凝胶在测试中均表现出稳定的黏附性。随着体系中导电组分 PEDOT:PSS 质量分数的降低, 凝胶基质变得更加柔软, 界面剥离强度随之显著提升, 其中 PP-DEG-1 展现出高达 400 N/m 的界面剥离强度。如图 4 (c) 所示, 样品的搭接剪切强度变化趋势与剥离强度保持高度一致。PP-DEG-1 的搭接剪切强度最高, 约 0.28 MPa; 随着导电组分的增加, 网络刚性上升导致其界面耗散能力减弱, PP-DEG-4 的搭接剪切强度逐渐下降至约 0.15 MPa。综合考量拉伸力学与界面黏附性能, PP-DEG-3 兼具了优异的力学强韧性与可靠的组织黏附力, 搭接剪切强度约 0.19 MPa, 能够满足柔性表皮器件在复杂动态运动中的稳定贴附需求。

2.4 PP-DEG 电极的电化学性能

肌电信号的采集依赖于电极内部连续的电子通路以及较低的界面阻抗。图 5 (a) 展示了材料电导率的变化趋势: 随着 PEDOT:PSS 质量分数的增大, 电导率由 PP-DEG-1 的 (17.4 ± 0.5) S/m 上升至 PP-DEG-4 的 (89.6 ± 3.8) S/m。将 PP-DEG-3 与商用凝胶电极进行全频段 (10^1～10^6 Hz) 的 Bode 图对比, 结果如图 5 (b) 所示。在生理信号主要分布的低频段 (10～100 Hz), 商用电极的阻抗高达 10^4 Ω 数量级, 而 PP-DEG-3 维持在 10^2 Ω 数量级, 实现了近 2 个数量级的阻抗下降。PP-DEG 不依赖于离子导电, 而是通过电子通道与皮肤形成电容耦合, 这种低频段的超低阻抗特性, 是后续肌电监测中有效压制基线漂移、抵抗外部电磁干扰以及提升信噪比的关键电化学机制[20]。

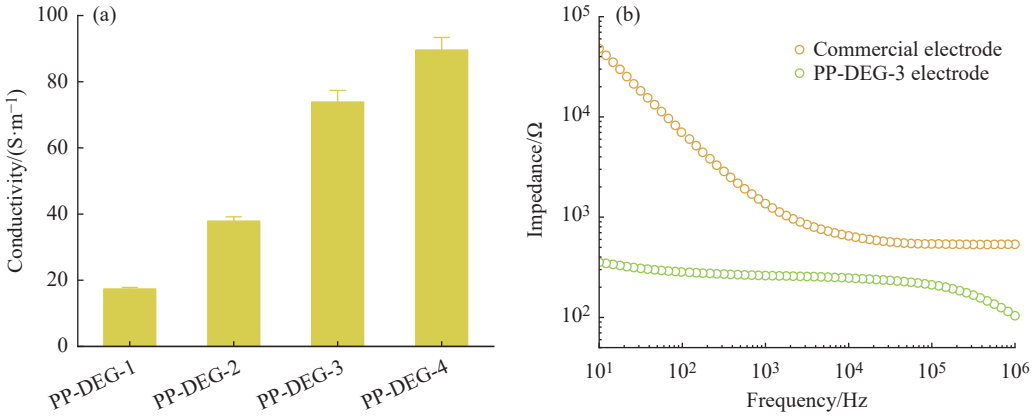


图 5　PP-DEG 电极的电学性能: (a) 不同 PP-DEG 样品的电导率; (b) PP-DEG-3 电极与商用电极的阻抗随频率的变化曲线

Fig. 5　Electrical properties of the PP-DEG electrodes: (a) Conductivity of different PP-DEG samples; (b) Impedance-frequency curves of the PP-DEG-3 electrode and commercial electrode

2.5　PP-DEG 电极的长期服役稳定性

本研究系统评估了 PP-DEG 体系在极端温度与长时间储存条件下的理化稳定性。在电学性能稳定性方面, 电导率测试结果如图 6 (a) 所示, 将 PP-DEG-3 置于−20 ℃ 的低温环境以及在室温下裸露存放 4 周后, 其电导率与新鲜制备的样品相比均未出现统计学上的显著差异。在力学与界面黏附稳定性方面, 材料同样展现出卓越的抗环境干扰能力。单次拉伸测试结果如图 6 (b) 所示, 经过冷冻及在室温下放置长达 4 周老化的样品, 其应力-应变曲线与新鲜样品高度重合, 材料的杨氏模量及断裂伸长率未明显下降。同步进行的搭接剪切测试结果如图 6 (c) 所示, 不同环境处理后的峰值剪切力基本保持一致。

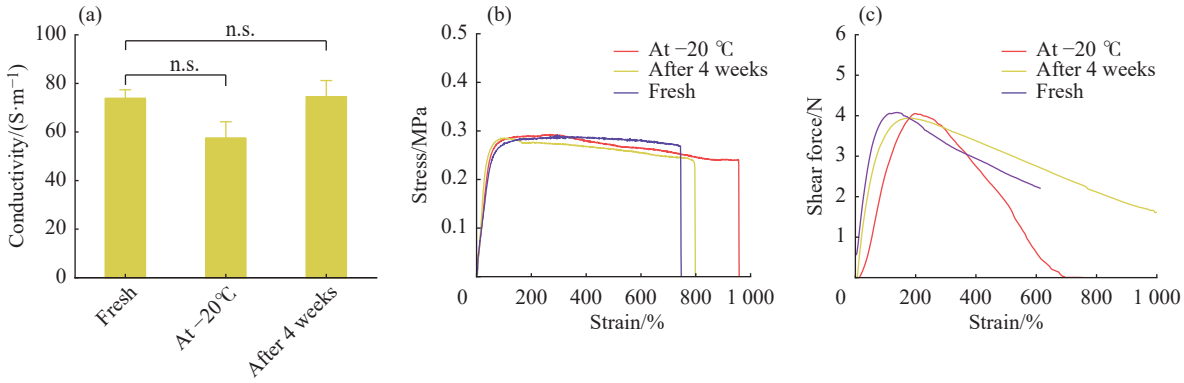


图 6　PP-DEG 电极的环境稳定性: 样品在不同保存条件下的 (a) 电导率(n.s.表示无显著性差异)、(b) 应力-应变曲线与 (c) 剪切力-应变曲线

Fig. 6　Environmental stability of PP-DEG electrodes: (a) Conductivity (n.s. indicates no significant difference), (b) stress-strain curves and (c) shear force-strain curves of the samples under different storage conditions

2.6　PP-DEG 电极的传感性能

本研究首先通过静态握拳动作系统评估了电极的电生理信号采集保真度。将电极贴敷于受试者前臂屈肌处, 受试者按指令交替执行静息与随意收缩动作。如图 7 (a) 的时域波形所示, 在常态环境下, PP-DEG-3 电极记录的表面肌电(sEMG)信号基线平稳。在肌肉激活期间, 电极能够敏锐地捕捉运动电位的瞬变; 在静息期间, 基线噪声被有效抑制。经定量计算, PP-DEG-3 的 SNR 达到 34.40 dB, 显著高于同等测试条件下商用 Ag/AgCl 电极的 SNR(29.23 dB) (图 7 (b))。时域功率谱图进一步证实了这一结论: PP-DEG-3 电极在肌肉收缩期呈现出高度集中且边界清晰的高能量分布 (亮红/黄色频带), 静息期的背景能量则稳定维持在较低水平 (深蓝色区域), 且在整个测试频带内未观察到明显的低频基线漂移或环境杂波干扰。相比之下, 商用电极存在较为明显的背景噪声残留。PP-DEG 电极在生理信号传导方面表现出的优势得益于前驱体溶液在约 37 ℃ 体温下触发的原位固化特性, 使其能够与人体表皮的微观纹理形成紧密的共形接触, 有效消除了界面微小缝隙, 从而降低了接触阻抗[21]。

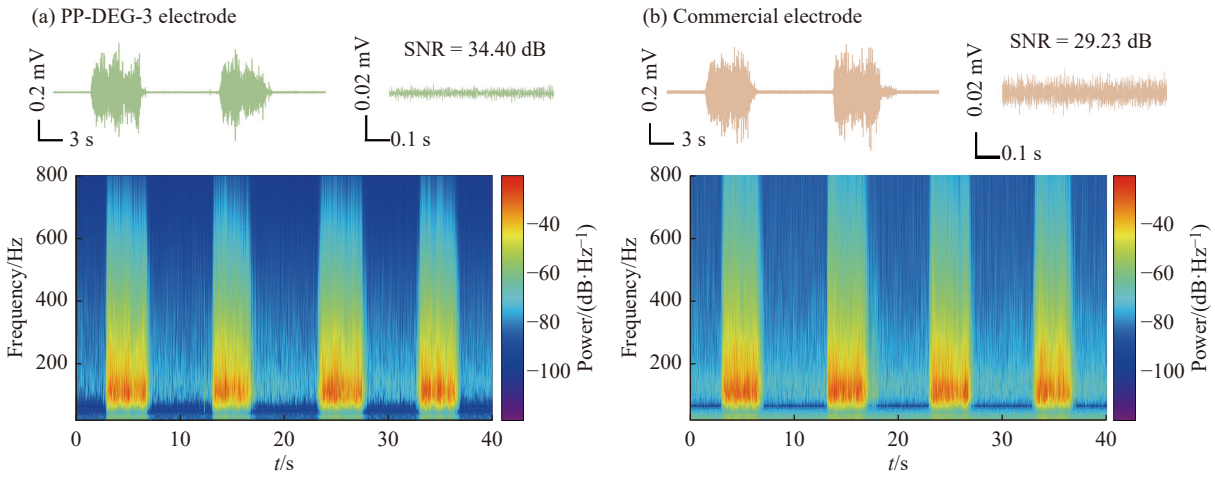


图 7 PP-DEG-3 电极与商用电极的 sEMG 信号监测性能对比: (a) PP-DEG-3 电极与 (b) 商用电极在肌肉收缩过程中记录的连续 sEMG 信号波形、局部放大的基线噪声细节及计算所得的 SNR, 以及相对应的时频图

Fig. 7 Comparison of sEMG monitoring performance between PP-DEG-3 electrode and commercial electrode: Continuous sEMG signal waveforms during muscle contraction, locally magnified baseline noise details with calculated SNR, and corresponding spectrograms recorded by (a) PP-DEG-3 electrode and (b) commercial electrode

为验证材料在动态环境下的信号记录稳定性, 本研究对比了电极在受试者手臂处于常态与剧烈晃动条件下的 sEMG 信号采集质量。如图 7 的时域波形所示, 在常态下, 两种电极均能准确记录到肌肉收缩电位。然而, 当引入连续的手臂晃动干扰时, 商用 Ag/AgCl 电极 (图 8 (a)) 记录的信号基线发生了剧烈的波动, 大量的非生理噪声充斥在静息期, 导致真实的 sEMG 信号被严重污染。对应的时频域功率谱图也清晰地反映出商用 Ag/AgCl 电极在晃动期间的低频段出现了杂乱且连续的高能量噪声分布。相比之下, PP-DEG-3 电极

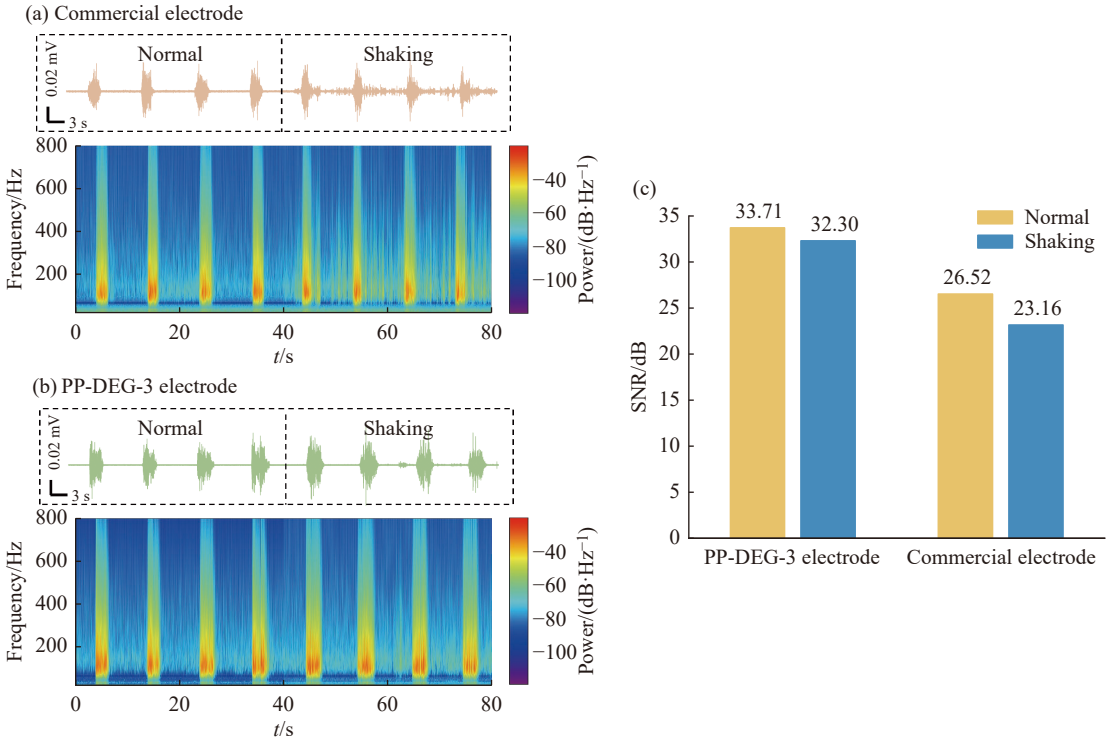


图 8 商用电极与 PP-DEG-3 电极在常态及晃动状态下的 sEMG 监测性能对比: (a) 商用电极与 (b) PP-DEG-3 电极的连续 sEMG 信号波形及其对应的时频图; (c) 两种电极的 SNR 定量对比

Fig. 8 Comparison of sEMG monitoring performance between commercial electrode and PP-DEG-3 electrode under normal and shaking conditions: Continuous sEMG signal waveforms and corresponding spectrograms recorded by (a) commercial electrode and (b) PP-DEG-3 electrode; (c) Quantitative comparison of the SNR for both electrodes

(图 8 (b)) 在同等强度的晃动干扰下, 依然维持了平稳的信号基线, 准确捕捉到了每一次肌肉收缩的爆发电位; 其功率谱图在静息期的背景下能量始终保持在极低水平, 未观察到明显的伪影特征。进一步的 SNR 定量分析 (图 8 (c)) 显示, 在常态下, PP-DEG-3 的 SNR 为 33.71 dB, 明显优于商用电极的 26.52 dB。在受到晃动干扰后, 商用电极因界面状态失稳, 其 SNR 大幅跌落至 23.16 dB; 而 PP-DEG-3 的 SNR 仅出现微小波动, 仍稳定维持在 32.30 dB 的高水平。

2.7　PP-DEG 电极的抗菌与抗氧化性能

赋予生物电极内源性的抗菌与抗氧化活性是保障其长期服役稳定性和生理安全性的重要前提[22]。本研究系统评估了 PP-DEG 电极的抗菌与抗氧化性能。

如图 9 (a) 所示, 与空白对照组密集的菌落相比, 经过与 PP-DEG-3 浸提液共培养后, 大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的菌落数量均出现了急剧下降。定量计数结果显示, 大肠杆菌的菌落数由对照组的(487.37 ± 44.29)个显著降低至(6.00 ± 7.27)个, 金黄色葡萄球菌的菌落数则由(367.33 ± 52.28)个降低至(4.00 ± 5.34)个 (图 9 (b))。计算得出, PP-DEG-3 对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑制率分别达到了 98.8% 和 98.9%。从生物学机制分析, 这一广谱抑菌活性主要源于 Thymol 与 LA 分子, 两者能够有效破坏细菌细胞膜的通透性, 从而导致细菌死亡[23]。

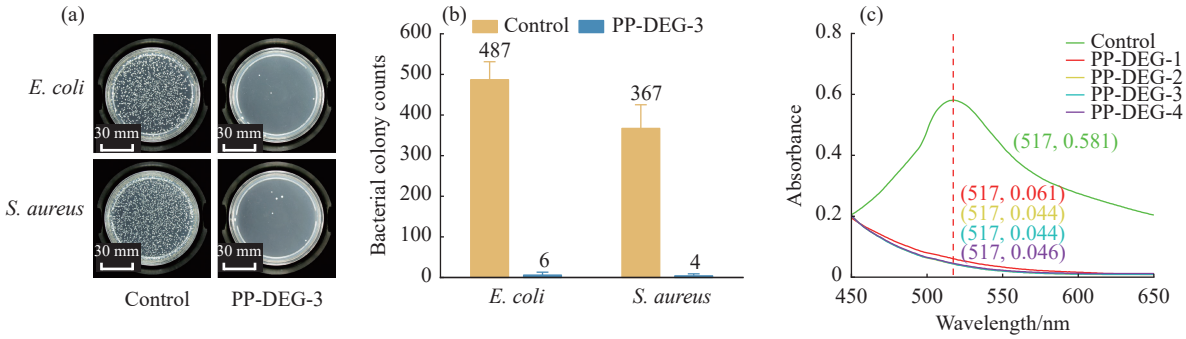


图 9　PP-DEG 电极的抗菌与抗氧化性能: (a) 对照组与 PP-DEG-3 处理后的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌落照片; (b) 对应的细菌菌落数量统计图; (c) 空白对照及不同 PP-DEG 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 9　Antibacterial and antioxidant properties of the PP-DEG electrodes: (a) Photographs of *E. coli* and *S. aureus* colonies after treatment with the control group and PP-DEG-3; (b) Corresponding statistical histogram of the bacterial colony counts; (c) UV-Vis spectra of the blank control and different PP-DEG samples

本文通过 DPPH 自由基清除实验定量评估了 PP-DEG 体系的抗氧化能力。如图 9 (c) 的紫外-可见吸收光谱所示, 对照组中 DPPH 在 517 nm 处具有强烈的特征吸收峰 (吸光度为 0.581); 而在加入不同的 PP-DEG 样品后, 该处的吸光度大幅下降至 0.044～0.061。定量计算表明, PP-DEG 系列凝胶的自由基清除率稳定在 84.10%～86.85%。这种高效的抗氧化活性主要归因于硫辛酸网络中二硫键的氧化还原活性[24]。

2.8　PP-DEG 电极的体外细胞毒性分析

面向长期表皮生理信号监测的电子器件的组成材料必须具备优良的生物相容性, 以避免引发细胞毒性或凝血反应[25]。本节以小鼠成纤维细胞为模型, 系统评估了 PP-DEG 体系的体外细胞毒性。在体外细胞毒性评估中, 将材料的标准浸提液与 L-929 小鼠成纤维细胞共培养 1 d 和 3 d, 并通过活/死细胞荧光双染法评估细胞的存活状态。荧光显微镜观察结果 (图 10 (a)) 显示, 在培养 1 d 和 3 d 后, PP-DEG-3 浸提液处理组的视野中均呈现出高密度的绿色荧光, 显示其活细胞数较多, 能够稳定地增殖, 仅可见极少量的红色荧光, 且增殖密度与空白对照组无直观差异。为进一步定量分析细胞增殖活性, 采用 CCK-8 法测试了共培养后的细胞吸光度。如图 10 (b) 所示, 在 450 nm 波长下, 实验组在培养 1 d 与 2 d 后测得的吸光度均与空白对照组相当, 统计学分析显示无显著性差异。上述定性与定量结果共同证实 PP-DEG 凝胶材料不具备体外细胞毒性, 不会抑制细胞的正常生长与增殖。

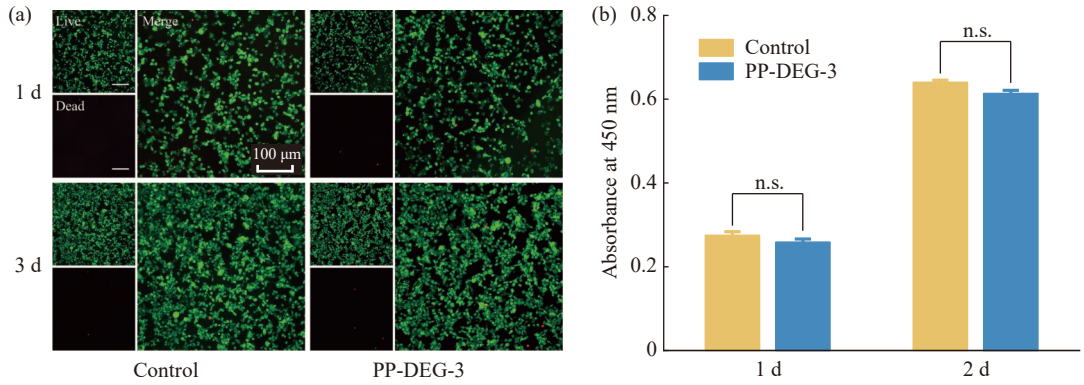


图 10 PP-DEG 电极的体外细胞毒性评估: (a) 对照组与 PP-DEG-3 共培养 1 d 和 3 d 后的细胞活/死染色荧光显微图像; (b) 培养 1 d 和 2 d 后, 各组细胞活力的定量分析 (n.s.表示无显著性差异)

Fig. 10 *In vitro* cytocompatibility evaluation of the PP-DEG electrodes: (a) Fluorescence microscopy images of live/dead cell staining after co-culturing with the control group and PP-DEG-3 for 1 d and 3 d; (b) Quantitative analysis of cell viability after 1 d and 2 d of incubation (n.s. indicates no significant difference)

3 结 论

(1) 以 LA 为氢键受体、Thymol 为氢键供体构建了深共晶基质, 成功将 LA-Thymol 共晶体系的熔点降低至约 33 ℃。该体系打破了传统 LA 开环聚合需高温或紫外光激发的局限, 仅依靠 37 ℃ 的人体体温即可自发触发开环聚合。这一机制不仅实现了聚合过程的温和化, 还确保了电极与皮肤微观纹理的无缝分子级共形贴附。

(2) 导电填料 PEDOT:PSS 的引入赋予了电极高达 89.6 S/m 的电导率。得益于非共价氢键与共价交联的双重网络, 该电极展现出极佳的柔韧性与高达 400 N/m 的界面剥离强度。同时, 深共晶网络解决了水凝胶的易失水痛点, 在−20 ℃ 冷冻及室温暴露 4 周的极端条件下, 其力学与电学性能均保持高度稳定。

(3) PP-DEG 电极体系表现出优异的体外细胞相容性且无细胞毒性, 其中 LA 和 Thymol 还赋予了材料内源性的广谱抗菌效能, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达 98.8% 和 98.9%。该材料还具备高效抗氧化性能, 自由基清除率为 84.10%～86.85%, 为长期表皮贴敷提供了可靠的生理安全保障。

(4) PP-DEG 电极在 sEMG 信号监测中, 展现出了较低的界面接触阻抗, 实现了 34.40 dB 的静态信噪比, 显著优于商用 Ag/AgCl 电极。在晃动手臂的运动干扰工况下, 其信噪比仍能稳定维持在 32.30 dB 的高水平, 展现出卓越的抗基线漂移与抗运动伪影能力。

参考文献:

[1] YUK H, LU B, ZHAO X. Hydrogel bioelectronics [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(6): 1642-1667.

[2] WANG C L, WANG X. Monitoring muscle fatigue based on characteristics of muscle thickness measured by fabric strain sensors [J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2024, 41(1): 15-20.

[3] SHEN Z, ZHANG Z, ZHANG N, LI J, ZHOU P, HU F, RONG Y, LU B, GU G. High-stretchability, ultralow-hysteresis conducting polymer hydrogel strain sensors for soft machines [J]. Advanced Materials, 2022, 34(32): 2203650.

[4] LIU Y, PHARR M, SALVATORE G A. Lab-on-skin: A review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring [J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 9614-9635.

[5] 戚鹏飞, 王萍, 李戎, 邢彦军. 可拉伸/高透明/强黏附低共熔凝胶的制备及其在柔性传感器中的应用 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2024, 50(2): 76-82.
QI P F, WANG P, LI R, XING Y J. Preparation of a stretchable/transparent/adhesive deep eutectic gel and its application in flexible sensors [J], Journal of Donghua University (Natural Science), 2024, 50(2): 76-82.

[6] ZHU Z, ZHANG X. Development of electrochemical sensor for cefadroxil antibiotic based on conductive carbon black decorated with tetrabutylammonium tetrafluoroborate [J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2025, 42(4): 348-357.

[7] YANG L, DU H, CAO Y, ZHANG A, JIA H, SUN D, YANG H, LI Y. Wireless strain sensors based on sustainable poly(lipoic acid)

zwitterionic conductive biogels with self-healing, high stretchability, and biodegradability [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(6): 3657-3669.

[8] 司君栋, 林锦辉, 张琰. 柠檬酸酯对木质素/聚酯基复合材料结构与性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 150-158.
SI J D, LIN J H, ZHANG Y. Effects of citric acid ester on structure and properties of lignin/polyester-based composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 150-158.

[9] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.

[10] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, POE D, ZHANG Y, KLEIN J M, HORTON A, ADHIKARI L, ZELOVICH T, DOHERTY B W, GURKAN B, MAGINN E J, RAGAUSKAS A, DADMUN M, ZAWODZINSKI T A, BAKER G A, TUCKERMAN M E, SAVINELL R F, SANGORO J R. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications [J]. Chemical Reviews, 2021, 121(3): 1232-1285.

[11] 刘海燕, 张雨萱, 陈钰倩, 曹峥, 王东, 吴盾, 成骏峰, 陶国良, 刘春林. 聚丙烯酰胺/聚乙烯醇基导电水凝胶的制备及传感应用 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 177-186.
LIU H Y, ZHANG Y X, CHEN Y Q, CAO Z, WANG D, WU D, CHENG J F, TAO G L, LIU C L. Preparation and sensing application of polyacrylamide/polyvinyl alcohol-based conductive hydrogels [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 177-186.

[12] FLORINDO C, BRANCO L C, MARRUCHO I M. Quest for green-solvent design: From hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents [J]. ChemSusChem, 2019, 12(8): 1549-1559.

[13] WANG Y, HU Y, WANG H, TONG M, GONG Y. Green and enhanced extraction of coumarins from Cortex Fraxini by ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(17): 3441-3448.

[14] YU J, WAN R, TIAN F, CAO J, WANG W, LIU Q, YANG H, LIU J, LIU X, LIN T, XU J, LU B. 3D printing of robust high-performance conducting polymer hydrogel-based electrical bioadhesive interface for soft bioelectronics [J]. Small, 2024, 20(19): 2308778.

[15] 钟笑江, 李文龙, 高兴, 姚广春, 雒万, 代阳. 基于静电纺 PVDF/GO 复合纳米纤维的摩擦纳米发电机的制备和输出性能 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2024, 50(3): 15-22.
ZHONG X J, LI W L, GAO X, YAO G C, LUO W, DAI Y. Preparation and output performance of triboelectric nanogenerator based on electrospun PVDF/GO composite nanofibers [J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2024, 50(3): 15-22.

[16] WANG M, ZHENG J, ZHOU J. Research progress of PEDOT : PSS-based conductive hydrogels electrodes for ECG monitoring [J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(4): 60-70.

[17] HE Y, LIAO S, JIA H, CAO Y, WANG Z, WANG Y. A self-healing electronic sensor based on thermal-sensitive fluids [J]. Advanced Materials, 2015, 27(31): 4622-4627.

[18] ZHENG S, REN H, XUE H, HUANG L, ZHANG J, CAO Z. α-Lipoic-acid-based multi-functional silicone composites for soft electronics [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(27): 10304-10315.

[19] YUK H, WU J, ZHAO X. Hydrogel interfaces for merging humans and machines [J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(12): 935-952.

[20] 张康军, 牛欠欠, 顾宇晨, 范苏娜, 姚响, 张耀鹏. 丝素蛋白基功能及智能化材料研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 1-13.
ZHANG K J, NIU Q Q, GU Y C, FAN S N, YAO X, ZHANG Y P. Research progress of silk fibroin-based functional and intelligent materials [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 1-13.

[21] KAYSER L V, LIPOMI D J. Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS [J]. Advanced Materials, 2019, 31(10): 1806133.

[22] 温静, 李雪荣, 耿超, 刘胜涛, 江德梅, 王海风. 磷酸盐玻璃/聚乙烯醇/聚丙烯酸钠复合导电水凝胶的制备及性能研究 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2026, 52(1): 79-88.
WEN J, LI X R, GENG C, LIU S T, JIANG D M, WANG H F. Preparation and properties study of PBG-PVA-PAANa composite conductive hydrogel [J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2026, 52(1): 79-88.

[23] SARKHEL S, KAUR S, DAS R, SHARMA A, KHETO A, SAHA D, KUMAR Y. Antimicrobial active packaging with biopolymers and natural extracts: Sustainable solutions and technological challenges [J]. Sustainable Food Technology, 2026, 4(2): 1225-1261.

[24] LU X, GAO Z, XIAO Y, ZHANG Y, YUE S, LUO X, DAI Q, LI Y, CAI Y, ZENG M, ZHANG S. Natural antioxidant lipoic acid constructed nanodrug for oral therapy of inflammatory bowel disease [J]. ACS Nano, 2026, 20(9): 7464-7482.

[25] XU D, YANG Y, NUMATA K, PANG B. Flexible polymer-based electronics for human health monitoring: A safety-level-oriented review of materials and applications [J]. Nano-Micro Letters, 2026, 18: 213.

（责任编辑：刘亚萍）