文章编号： 1008-9357(2026)05-0412-09 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260610001

基于金属配位作用的高弹性导电水凝胶的制备及其传感应用

靳小霞， 田海兰， 张欢欢
（郑州财经学院智能工程学院, 郑州 450000）

摘 要： 兼具优异力学性能与稳定导电性的水凝胶材料是柔性可穿戴传感器实现长期稳定服役的关键前提，然而传统导电水凝胶普遍面临高强度与低滞后难以协同兼顾的瓶颈问题。为同时赋予水凝胶高弹性恢复能力与稳定的离子传导性能，本文提出了一种基于动态金属配位交联的低滞后弹性耗散增强策略。通过在聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酰胺(PAM)互穿双网络中引入 Ca^{2+}，得到了力学和导电性能优异的离子配位增强水凝胶，命名为 PAC 水凝胶。结果表明，PAC 水凝胶的弹性模量为 7.37 MPa，且在 200% 应变下滞后率仅约 6%，同时离子电导率为 1.41 S/m。基于 PAC 水凝胶的传感器展现出优异的灵敏度、快速的响应能力及良好的信号循环稳定性，能够有效监测多种生理信号，在可穿戴健康监测与人机交互领域展现出良好的应用前景。

关键词： 导电性能； 金属配位键； 传感器； 水凝胶； 可穿戴设备
中图分类号： O631 **文献标志码：** A

Preparation of Highly Elastic Conductive Hydrogels Based on Metal Coordination and Their Sensing Applications

JIN Xiaoxia, TIAN Hailan, ZHANG Huanhuan
（School of Intelligent Engineering, Zhengzhou College of Finance and Economics, Zhengzhou 450000, China）

Abstract: Hydrogel materials that combine excellent mechanical properties with stable conductivity are crucial for achieving long-term service operation in flexible wearable sensors. However, conventional conductive hydrogels generally face the bottleneck of incompatibility between high strength and low hysteresis. To simultaneously endow hydrogels with high elastic recovery and stable ionic conductivity, a low-hysteresis, elastic dissipation-enhancing strategy based on dynamic metal coordination crosslinking is proposed. By introducing Ca^{2+} into a polyvinyl alcohol (PVA)/polyacrylamide (PAM) interpenetrating double network, an ion-coordination-enhanced hydrogel, designated as PAC hydrogel, with outstanding mechanical and conductive properties is fabricated. The results show that the PAC hydrogel exhibits an elastic modulus of 7.37 MPa, a hysteresis ratio of only 6% at 200% strain, and a high conductivity of 1.41 S/m. The sensor based on the PAC hydrogel demonstrates excellent sensitivity, fast response time, and stable cyclic signal performance, enabling effective monitoring of various physiological signals and showing broad application prospects in wearable health monitoring and human-machine interaction.

Key words: electrical conductivity； metal coordination bond； sensor； hydrogel； wearable device

收稿日期： 2026-06-10
基金项目： 河南省科技攻关项目(252102220045)
作者简介： 靳小霞(1991—)，女，河南安阳人，硕士，讲师，研究方向为材料加工成型。E-mail: lwfb199110@163.com
引用格式： 靳小霞, 田海兰, 张欢欢. 基于金属配位作用的高弹性导电水凝胶的制备及其传感应用[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(5): 412-420.
Citation: JIN Xiaoxia, TIAN Hailan, ZHANG Huanhuan. Preparation of Highly Elastic Conductive Hydrogels Based on Metal Coordination and Their Sensing Applications[J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(5): 412-420.

随着人工智能技术的持续发展, 柔性电子传感器因其在人机交互、健康监测等领域的广阔前景而备受瞩目。由三维亲水高分子网络构成的水凝胶作为构筑这类器件的理想基体材料, 在引入导电组分后可形成导电水凝胶, 从而兼具优异的导电性、自修复能力、界面黏附性及生物相容性等。尽管柔性传感器在力学适配性方面已取得显著进展, 现有导电水凝胶的机械强度与耐久性仍难以完全匹配先进电子设备日益严苛的应用需求, 这促使研究者不断探索增强水凝胶网络结构的新策略[1-4]。

为克服传统水凝胶固有的脆性断裂问题, 近年来多种能量耗散机制相继被引入水凝胶体系设计之中。其中, 双网络结构与纳米复合增强策略通过构建牺牲键耗散载荷能量, 显著提升了水凝胶的断裂韧性与拉伸强度[5-7]。然而, 此类依赖于共价键或强物理相互作用的不可逆断裂过程, 往往导致材料在循环载荷下产生显著的应力软化与残余应变, 即表现为较高的力学滞后, 从而损害传感器的信号稳定性与长期服役可靠性。基于可逆非共价相互作用的动态交联网络, 如氢键、疏水缔合及主客体作用等, 虽赋予了水凝胶优异的自修复与抗疲劳特性, 但其交联强度的可调控范围较窄, 难以在宽幅应变条件下维持结构完整性与弹性恢复能力。因此, 如何在增强水凝胶网络耗散能力的同时, 有效抑制不可逆损伤累积, 实现高强度与低滞后的协同统一, 仍是该领域亟待突破的关键瓶颈[8-12]。

近年来, 金属离子配位交联作为一种兼具动态可逆性与高效性的分子工程策略, 受到广泛关注[13]。金属离子与聚合物链上羧基、羟基或酰胺基团之间形成的动态配位键既能在受力时断裂耗散能量, 又能在卸载后快速重新形成, 从而赋予水凝胶高强度、自修复能力与离子导电性。目前, 研究者已发展了多种金属离子(包括 Fe^{3+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}、Cu^{2+}等)配位导电水凝胶体系。然而, 不同金属离子因电荷密度、离子半径及配位构型的差异, 对水凝胶力学性能的影响显著不同。Fe^{3+}因高电荷密度易形成三齿螯合结构, 虽可大幅提升水凝胶的力学强度, 但过强的交联往往导致材料刚性过大、延展性下降; Zn^{2+}配位水凝胶可在力学与导电性能之间取得一定平衡, 但其配位键的动态性相对较弱; Mg^{2+}因配位亲和力较低, 通常形成较软的水凝胶。相比之下, Ca^{2+}作为二价金属离子, 具有适中的配位亲和力与良好的生物相容性, 能够与羟基、羧基及酰胺基团形成动态可逆的配位交联网络。Ca^{2+}配位交联可在不牺牲材料延展性的前提下有效增强水凝胶的力学强度, 同时赋予其低力学滞后特性。此外, Ca^{2+}来源广泛、价格低廉, 且在生理环境中安全性良好, 这使得 Ca^{2+}体系在面向可穿戴健康监测等实际应用场景时具备显著的实用化优势[14, 15]。

本研究采用了一种新的方法, 通过引入金属离子交联来实现低滞后性的弹性耗散, 从而增强聚合物网络的机械耗散能力。首先, 通过自由基聚合制备了聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酰胺(PAM)导电复合基底, 并进一步通过浸泡法与原位掺入法将 Ca^{2+}引入 PVA/PAM 基体中, 制备得到了离子配位增强水凝胶, 命名为 PAC 水凝胶。通过系统对比 Ca^{2+}在聚合物体系中对力学性能的差异化影响, 深入探究了 Ca^{2+}质量分数($w_{Ca^{2+}}$)的精准调控对拉伸强度、断裂韧性及循环抗疲劳性能的影响规律。利用 PVA 与 PAM 构筑的柔韧主网络, 搭配 Ca^{2+}形成的可逆次级配位网络, 两者之间的协同耗散效应显著提升了水凝胶的结构鲁棒性和弹性。同时, 均匀分布的 Ca^{2+}作为载流子辅助传输通道, 进一步改善了复合水凝胶的离子电导率。本研究提出的 Ca^{2+}动态配位增强策略突破了传统水凝胶高强度与低滞后难以协同的瓶颈, 为开发兼具优异的力学性能、稳定的导电性及长期温度服役能力的柔性可穿戴传感器提供了新的设计思路。

1　实验部分

1.1　原料和试剂

PVA(醇解度≥99%)、丙烯酰胺(AAm, 分析纯)、苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸锂(LAP)、无水氯化钙($CaCl_2$, 分析纯): 阿拉丁试剂(上海)有限公司; *N*,*N*'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA, *w*≥99%): 上海麦克林生化科技有限公司。实验所用化学品均直接使用。

1.2　仪器设备

日本岛津公司 AGS-X-100N 型电子万能材料试验机, 用于水凝胶样品的单轴拉伸力学性能测试; 日本理学株式会社 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪(XRD), CuKα 辐射源, λ = 0.154 nm, 用于分析聚合物聚集态结构与结晶行为; 美国赛默飞公司 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 用于表征材料化学结构及组分间相互作用; 美国吉时利仪器公司 Keithley 2450 型高精度数字源表(最小分辨率 100 nV), 用于实时监测传感过

程中的电阻变化; 上海辰华仪器有限公司 CHI 760E 型电化学工作站, 用于电化学阻抗谱测试与离子电导率分析; 美国赛默飞公司 Apreo 2 型扫描电子显微镜(SEM)。此外, 实验还使用中心波长为 365 nm 的紫外固化灯、恒温磁力搅拌器、真空干燥箱、分析天平等辅助设备。

1.3 测试与表征

1.3.1 *力学性能* 采用电子万能材料试验机对 PAC 水凝胶进行单轴拉伸力学性能测试。按照 GB/T 528—2009 将试样裁切为哑铃状, 总长 50 mm, 狭小平行段宽度 4 mm, 厚度由数显千分尺精确测量。测试在室温环境下进行, 拉伸速率设定为 100 mm/min, 每组样品至少重复测试 3 次, 取平均值。工程应力(σ_{eng})与工程应变(ε)分别由式 (1、2) 计算:

$$\sigma_{eng}=F/A_0 \tag{1}$$

$$\varepsilon=(L-L_0)/L_0\times100\% \tag{2}$$

式中, F 为实时载荷(N), A_0 为试样初始横截面积(mm^2), L 为实时标距长度(mm), L_0 为初始标距长度(mm)。弹性模量由应力-应变曲线初始线性段(应变 0～20%)斜率确定, 断裂韧性由曲线下方面积积分求得。循环拉伸试验采用相同加载速率, 在指定应变幅值下连续执行 10 次加载-卸载循环, 以评估材料的弹性恢复与能量耗散行为。

1.3.2 *电阻-应变响应特性* 为评价 PAC 水凝胶作为应变传感器的机电耦合性能, 将样品组装为二电极构型, 两端以铜导线引出并连接至高精度数字源表。测试过程中, 数字源表以 1 kHz 采样频率实时记录样品电阻值, 并与万能试验机拉伸程序同步, 在 50 mm/min 拉伸速率下获得连续的电阻-应变曲线。传感器灵敏度以应变灵敏系数(GF)量化, 按式(3)计算:

$$GF=(\Delta R/R_0)/\varepsilon \tag{3}$$

式中, R_0 为样品初始电阻值(Ω), ΔR 为电阻变化量(Ω)。

1.3.3 *结构与形貌* 采用傅里叶变换红外光谱仪对冻干后的 PAC 水凝胶样品进行化学结构表征, 测试采用衰减全反射模式, 扫描波数范围为 4000～500 cm^{-1}, 累计扫描 16 次。采用 X 射线衍射分析仪考察 Ca^{2+}引入对聚合物结晶行为的影响, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=5°$～$60°$, 扫描速率 5(°)/min。将充分溶胀的水凝胶样品经液氮淬冷脆断后冷冻干燥, 断面喷金处理, 采用扫描电子显微镜在加速电压 5 kV 条件下拍摄断面形貌图像。

1.3.4 *电化学阻抗谱* 采用电化学工作站在两电极体系下测定 PAC 水凝胶的离子电导率(σ, S/m)。将直径 10 mm、厚度约 2 mm 的圆片状水凝胶样品夹置于两片泡沫镍电极之间, 施加振幅为 10 mV 的正弦交流扰动信号, 频率范围为 10^5～10^{-1} Hz。由 Nyquist 曲线高频区与实轴的交点读取本体欧姆电阻, 离子电导率按式(4)计算:

$$\sigma=L/(RA) \tag{4}$$

式中, L 为样品厚度(m), A 为样品与电极的有效接触面积(m^2)。

1.4 PAC 水凝胶的制备

首先, 称取适量 PVA 粉末缓慢加入 95 °C 的去离子水中, 持续搅拌 2 h 使其完全溶解, 得到质量分数为 5% 的透明 PVA 溶液。待溶液冷却至室温后, 依次加入质量分数为 30% 的丙烯酰胺单体、质量分数为 0.1% 的交联剂 MBAA 以及质量分数为 0.5% 的光引发剂 LAP, 在避光条件下持续搅拌 30 min, 直至各组分充分溶解并形成均一的前驱体溶液。然后, 将该前驱体溶液转移至间距为 2 mm 的玻璃模具中, 在波长为 365 nm 的紫外光下辐照 2 h, 引发自由基光聚合反应, 形成由物理缠结聚乙烯醇网络与化学交联聚丙烯酰胺网络构成的互穿双网络水凝胶。最后, 将固化成型的水凝胶从模具中取出, 分别浸泡于不同质量分数的氯化钙溶液中, 于室温条件下平衡 72 h, 使 Ca^{2+}充分渗透至聚合物基体内部并与高分子链上的羟基及酰胺基团发生配位作用。PAC 水凝胶的制备示意图如图 1 所示。本文将$w_{Ca^{2+}}$为 0、10%、20%、30% 的 PAC 水凝胶分别命名为 PAC-0、PAC-1、PAC-2、PAC-3。

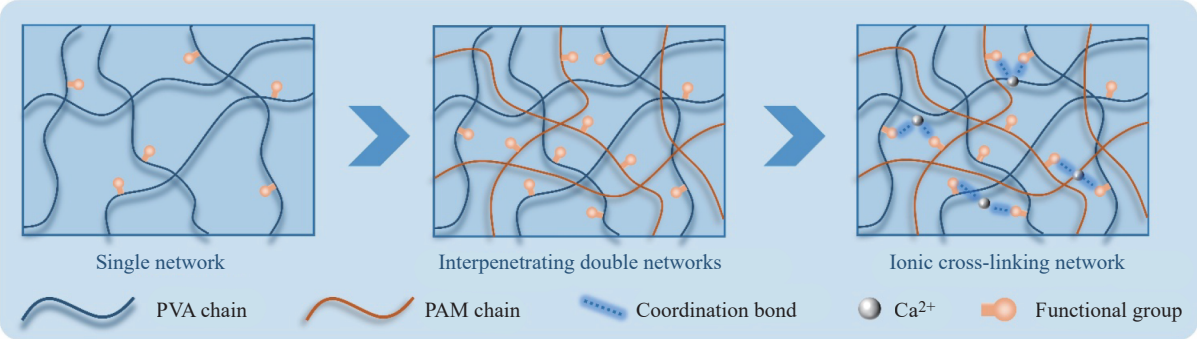


图 1　PAC 水凝胶的制备示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of PAC hydrogel

2　结果与讨论

2.1　PAC 水凝胶的结构表征

PAC 水凝胶表现出优异的柔韧性, 可以在弯曲和拉伸等大变形下不发生损坏(图 2(a))。为阐明$w_{Ca^{2+}}$对 PAC 水凝胶内部化学相互作用及微观聚集态结构的影响机制, 采用 XRD 对 PAC-0、PAC-1、PAC-2 及 PAC-3 进行了表征, 结果如图 2(b)所示。PAC-0 的 XRD 曲线在 $2\theta = 22°$处出现一明显的结晶衍射峰, 表明, PVA 分子链可通过链间氢键作用形成一定数量的微晶区。PAC-1 的衍射峰强度显著降低且半峰宽明显增加, 表明 Ca^{2+}与 PVA 侧羟基的配位作用已开始干扰分子链的规整堆砌。随着$w_{Ca^{2+}}$进一步提升至 20% 及 30%, 原结晶衍射峰逐渐演化为以 $2\theta \approx 20°$为中心的宽弥散散射包, 呈现典型的无定形聚合物衍射特征。这一渐变趋势明确表明, 随着 Ca^{2+}配位交联密度的增大, PVA 链段间原有的氢键网络被逐步破坏, 长程有序的微晶区趋于解体, 网络结构向无定形态转变。即使在$w_{Ca^{2+}}$=30% 的条件下, PAC-3 的 XRD 曲线仍保留了一定的残余有序散射背景, 表明部分 PVA 链段因物理缠结而维持短程有序, 这与后续力学测试中 PAC-3 仍保持一定延展性的结果相一致。上述结晶度随$w_{Ca^{2+}}$增大而单调衰减的规律, 与 Ca^{2+}-羟基配位作用对聚乙烯醇链段运动自由度的约束效应相吻合, 为理解 PAC 水凝胶力学行为随$w_{Ca^{2+}}$变化的构效关系提供了微观结构层面的直接证据。

PAC 水凝胶的 FT-IR 图谱如图 2(c)所示。约 1450 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚合物主链上－CH_2－基团的剪式振动模式。与 PAC-0 相比, 含 Ca^{2+}的 PAC-1、PAC-2 及 PAC-3 中该峰的强度逐渐增大, 表明 Ca^{2+}与聚合物链上羟基及酰胺基团之间的配位作用对分子链构象分布产生了显著的约束效应。此外, 在 1660 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 附近出现的特征吸收峰分别归属于羰基的伸缩振动(酰胺 Ⅰ 带, ν)以及－$CONH_2$ 基团中 N－H 在平面内的弯曲振动(酰胺 Ⅱ 带, δ)[16]。PAC-2 及 PAC-3 样品中上述两处吸收峰的相对强度明显提升, 且峰形趋于尖锐。这一变化可归因于 Ca^{2+}与酰胺基团间的配位相互作用增强了羰基及胺基周围电子云密度的极化程度, 同时可能伴随氢键网络的重排与强化, 致使相关振动模式的跃迁矩增大。上述 FT-IR 光谱从分子水平证实了 Ca^{2+}与聚合物基体间有效配位键的形成, 且该作用强度随$w_{Ca^{2+}}$的增大而增强。

扫描电子显微镜观察结果以及对应的孔径分布(图 2(d))进一步揭示了$w_{Ca^{2+}}$对 PAC 水凝胶微观孔洞形貌的调控规律。PAC-0 的断面呈现大尺寸、分布不均的开孔结构, 孔壁光滑但存在明显的塌陷区域。PAC-1 的断面呈现出较为完整但分布不均的多孔结构, 局部区域仍然能观察到孔壁塌陷与不规则聚集现象。相比之下, PAC-3 的断面形貌转变为孔径显著减小、尺寸分布更为均一的致密三维网络结构, 孔壁薄而连续, 且相邻孔洞之间的连通性良好。这一微观形貌的演变主要归因于 Ca^{2+}在聚合物网络中扮演的双重角色: 一方面, Ca^{2+}通过与聚乙烯醇链上羟基及聚丙烯酰胺链上酰胺基团的配位交联作用, 有效削弱了聚乙烯醇分子链间的自缔合氢键与结晶倾向, 降低了链段的刚性聚集能力和局部相分离程度, 从而在冷冻干燥过程中促进了网络骨架的均匀收缩与规则成孔; 另一方面, 配位交联点的引入增强了聚合物网络的整体力学刚性, 使其在冰晶生长与升华过程中具备更强的抵抗形变与维持结构完整性的能力。反之, PAC-1 中聚乙烯醇链段自身氢键诱导的结晶区残留较多, 聚合物基体内存在显著的刚性聚集域与柔性无定形域的空间不均一性, 致使冰晶成核与生长过程失稳, 最终形成大孔、塌陷及分布杂乱的结构特征。

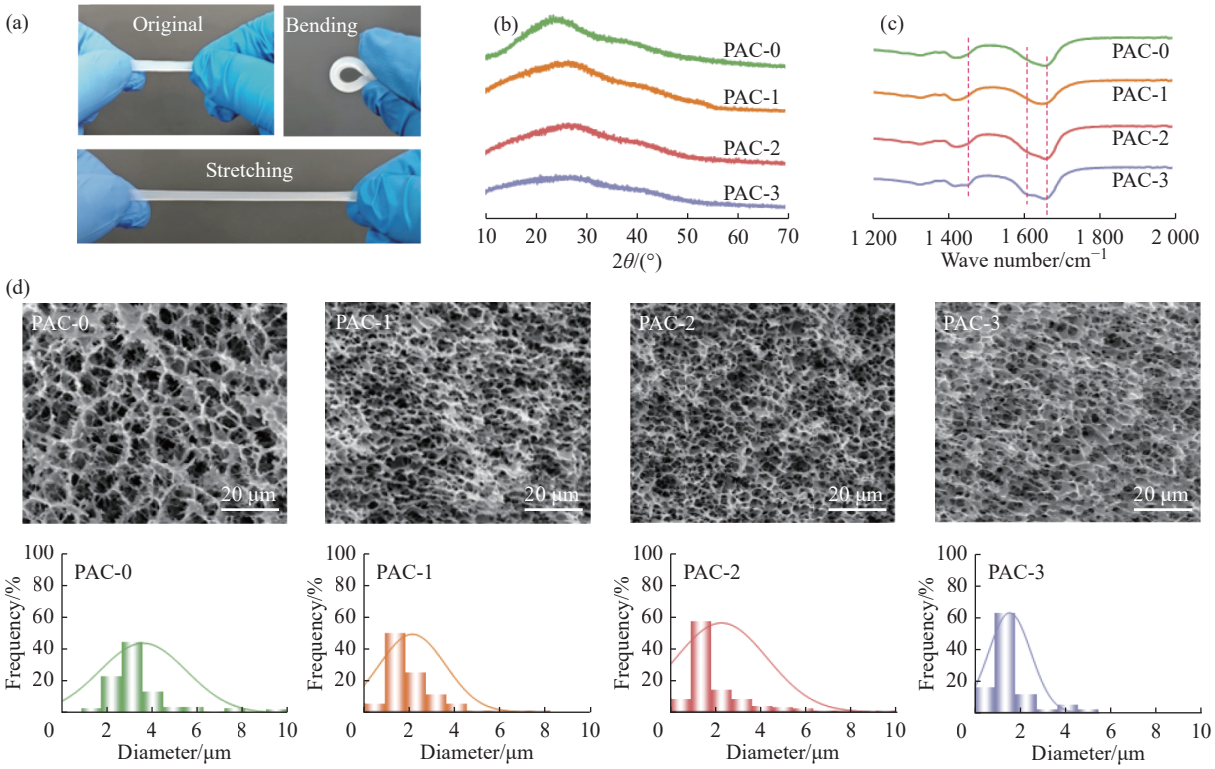


图 2 (a) PAC-2 在初始、弯曲和拉伸状态下的光学图像; (b)PAC 水凝胶的 XRD 图谱; (c)PAC 水凝胶的 FT-IR 图谱; (d)PAC 水凝胶的 SEM 图像及对应的多孔直径分布

Fig. 2 (a) Optical images of PAC-2 under original, bending, and stretching states; (b) XRD patterns of PAC hydrogels; (c) FT-IR spectra of PAC hydrogels; (d) SEM images of PAC hydrogels and the corresponding distribution of their pore diameters

FT-IR 与 SEM 表征结果共同表明, $w_{Ca^{2+}}$的变化在分子水平上通过调控金属配位交联密度与链段聚集行为, 驱动 PAC 水凝胶的网络结构从结晶区富集、相分离显著的非均质状态向配位交联主导、链段分布均一的致密状态转变。这一微观结构的演变势必对材料的宏观力学性能, 如弹性模量、断裂伸长率及能量耗散行为等产生决定性影响。

2.2 PAC 水凝胶的力学性能

为定量揭示 Ca^{2+}配位网络密度与 PAC 水凝胶宏观力学性能之间的构效关系, 对 PAC 水凝胶进行了一系列单轴拉伸测试, 结果如图 3(a)所示。PAC-1 的初始弹性模量(应力-应变曲线初始线性段的斜率)为 5.22 MPa, PAC-2 提升至 7.37 MPa, 而 PAC-3 则显著增大至 13.78 MPa。弹性模量随$w_{Ca^{2+}}$增大而单调递增的趋势表明, Ca^{2+}与聚乙烯醇羟基及聚丙烯酰胺基团之间形成的金属配位交联点密度逐渐增大, 有效限制了聚合物链段在外力作用下的相对滑移与解缠结, 从而增强了网络抵抗弹性变形的能力。断裂强度呈现相似的$w_{Ca^{2+}}$依赖性规律, 由 PAC-1 的 0.18 MPa 逐步提升至 PAC-3 的 0.47 MPa, 进一步印证了高密度动态配位网络在承受载荷时可提供更多可逆牺牲键以耗散应力集中, 延缓宏观裂纹的萌生与扩展。与之相反, 断裂伸长率随$w_{Ca^{2+}}$增大而显著降低, 由 PAC-1 的 1 850% 分别下降至 PAC-2 的 1 490% 及 PAC-3 的 700%(图 3(b))。这一趋势反映出 Ca^{2+}交联密度的提升在增强网络刚性的同时, 限制了分子链的大幅伸展与取向能力, 导致材料的延展性相应削弱。尽管 PAC-3 展现出最高的弹性模量与断裂强度, 其韧性(1.91 MJ/m^3)却低于 PAC-2(3.48 MJ/m^3)及 PAC-1(2.15 MJ/m^3), 表明过高密度的离子配位交联使网络趋于脆性, 降低了材料在断裂前吸收能量的整体能力(图 3(c))。综合强度、延展性与韧性的平衡表现, PAC-2 在适度交联密度下实现了力学性能的最优组合。

对 PAC-2 进行应变为 200% 的 10 次循环拉伸测试, 结果如图 3(d)所示。首次循环后网络发生轻微不可逆调整, 但第 2 次至第 10 次循环曲线高度重合, 应力响应无明显衰减, 表明动态配位键可逆重组赋予水凝胶良好的抗疲劳性能。能量耗散量化结果(图 3(e))显示, 首次循环的耗散值为 12.44 kJ/m^3, 后续循环的耗散值稳定于约 7.73 kJ/m^3。滞后率由首次循环的 9.49% 降至约 6%, 并维持稳定(图 3(f)), 显示出低滞后特性。该行为源于首次拉伸中物理缠结与结晶微区的部分解离, 而稳态循环中能量耗散主要由 Ca^{2+}配位键的可逆断裂-

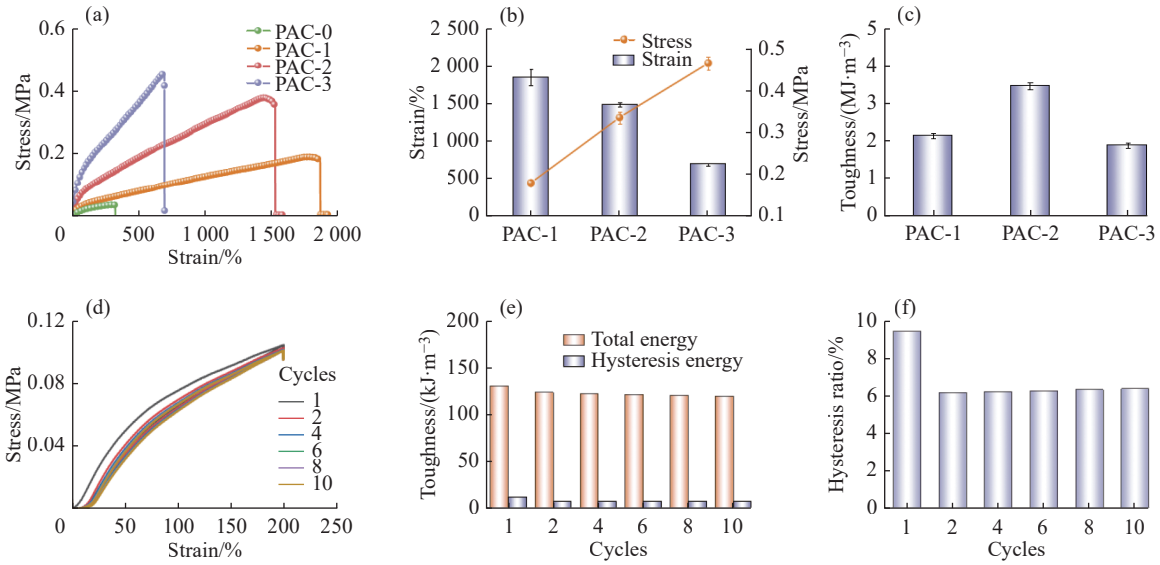


图 3　PAC 水凝胶的(a)应力-应变曲线, (b)应力与应变柱状图与(c)韧性; PAC-2 的(d)循环拉伸应力-应变曲线, (e)能量耗散量化结果与(f)不同循环次数下的滞后率

Fig. 3　(a) Stress-strain curves, (b) bar charts of stress and strain, and (c) toughness of PAC hydrogels; (d) Cyclic tensile stress-strain curves, (e) quantified energy dissipation results and (f) hysteresis ratio under different cycles of the PAC-2

重组过程贡献。上述低滞后与稳定耗散特征为动态传感应用提供了有利的力学基础。

2.3　PAC 水凝胶的导电性能

为定量评估$w_{Ca^{2+}}$对 PAC 水凝胶离子导电性能的影响, 采用电化学阻抗谱对样品进行测试, 结果如图 4 所示。在高频区域, 所有曲线均呈现一段不完整的半圆弧, 其与实轴的交点对应于水凝胶本体的欧姆电阻, 而圆弧直径反映了电极/水凝胶界面处的电荷转移电阻。随着测试频率逐渐降低, 阻抗谱向低频区过渡为一条与实轴呈近 45°夹角的倾斜直线, 归属于离子在聚合物网络内部扩散所引起的 Warburg 阻抗特征。由高频区半圆弧与实轴的交点可读取本体欧姆电阻, 结合样品几何尺寸计算离子电导率。结果表明, 随着$w_{Ca^{2+}}$由 10%增至 30%, PAC 水凝胶的欧姆电阻呈现单调下降趋势, PAC-1、PAC-2、PAC-3 的离子电导率分别为 0.67、1.41 和 2.06 S/m。这一变化规律证实, 均匀分散于聚合物网络中的 Ca^{2+}不仅作为动态配位交联点, 同时亦充当有效的载流子辅助传输通道, 显著降低了离子迁移势垒, 从而提升了体系的整体离子电导率。值得注意的是, 尽管 PAC-3 样品的电导率最高, 但其力学性能测试显示过高交联密度导致韧性劣化。相比之下, PAC-2 在电导率提升(较 PAC-1 增大逾一倍)与力学综合性能之间取得了更优的平衡。因此, 综合力学与电学表征结果, 选取 PAC-2 作为后续柔性传感性能研究的优选组分。

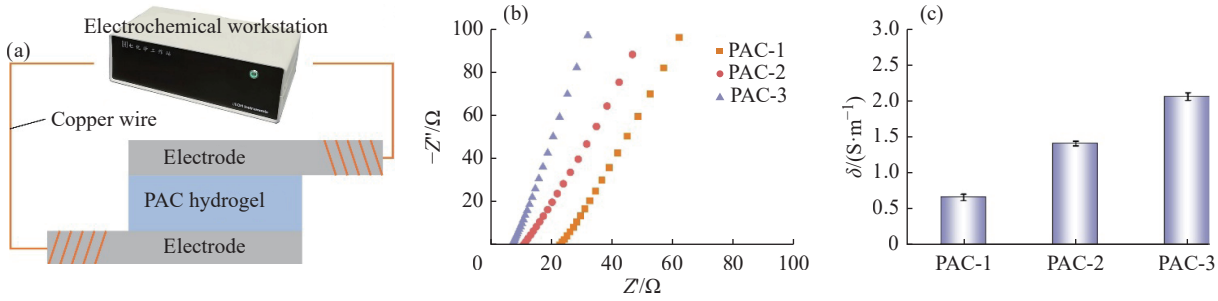


图 4　(a)PAC 水凝胶导电性能测试的组装示意图; (b)PAC 水凝胶的 Nyquist 图谱; (c)PAC 水凝胶的电导率

Fig. 4　(a) Schematic diagram of the assembly for electrical conductivity testing of PAC hydrogels; (b) Nyquist plots of PAC hydrogels; (c) Conductivity of PAC hydrogels

2.4　PAC 水凝胶的传感性能

图 5(a)给出了相对电阻变化($\Delta R/R_0$)与拉伸应变的关系。通过分段线性拟合 $\Delta R/R_0$ 与应变曲线的斜率获得不同应变区间内的 GF 值来确定传感器的灵敏度。在 0～150% 的拉伸范围内, GF 为 2.9。在 150%～500%

的拉伸范围内，GF 增大至 4.35，表明其作为传感器具有良好的分段线性特性，有利于不同信号的连续处理。此外，对 PAC 水凝胶传感器施加阶梯应变（Step strain），探索其稳定的机电性能。如图 5（b）所示，$\Delta R/R_0$ 在连续加载和卸载过程中，以阶梯的方式反映了瞬时电阻的变化。在恒应变状态下，电阻波动最小，表现出优异的机电稳定性。从图 5（c）可以看出，无论在大变形还是小变形下进行动态拉伸测试，PAC 水凝胶传感器的电阻都发生了显著而稳定的变化，这意味着 PAC 水凝胶传感器在宽应变范围内具有很高的灵敏度。此外，该传感器的性能由其响应时间和恢复时间来衡量，通过研究传感器对外部加载和卸载压力的即时响应时间，PAC 水凝胶传感器的响应时间和恢复时间均约 0.2 s，这表明其具有优异的机电性能（图 5（d））。如图 5（e）所示，PAC 水凝胶传感器在拉伸应变为 50% 时完成了超过 3 000 次的拉伸-松弛循环。在长期循环拉伸应变的不同时间点所放大的插图证实，传感器的机电信号在整个过程中没有出现显著变化。上述性能综合表明，PAC 水凝胶在宽应变范围、快速响应及长期稳定服役方面具备作为柔性可穿戴传感界面的显著优势。

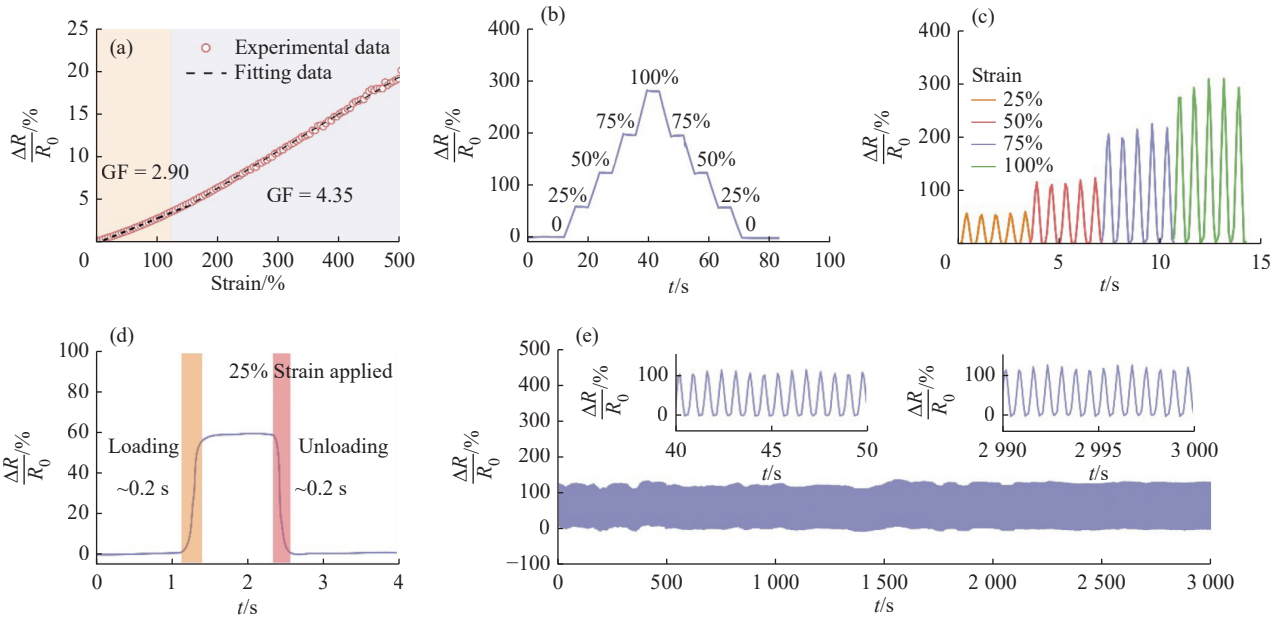


图 5 （a）相对电阻变化与拉伸应变的关系曲线；（b）PAC 水凝胶传感器在不同应变加载后的电信号变化；（c）PAC 水凝胶传感器在应变范围为 25%～75% 下的连续信号变化；（d）PAC 水凝胶外部加载和卸载压力的即时响应时间；（e）PAC 水凝胶传感器在拉伸应变为 50% 时 3 000 次的拉伸-松弛循环对应的信号变化

Fig. 5 (a) Relative resistance change as a function of tensile strain; (b) Electrical signal responses of the PAC hydrogel sensor under different applied strains; (c) Continuous signal changes of the PAC hydrogel sensor within a strain range of 25%–75%; (d) Instantaneous response time of the PAC hydrogel sensor to external loading and unloading pressure; (e) Signal changes of the PAC hydrogel sensor during 3 000 stretch-relaxation cycles at a tensile strain of 50%

2.5 PAC 水凝胶柔性传感器的应用

为验证 PAC 水凝胶作为可穿戴应变传感器的实际应用潜力，将其贴附于人体皮肤表面以实时监测各类生理活动诱发的力学形变信号。如图 6（a）所示，将传感器固定于食指关节处，当手指进行不同程度弯曲与伸展动作时，$\Delta R/R_0$ 呈现与弯曲角度正相关的阶跃式响应，且重复动作产生的信号波形高度一致，表明传感器能够准确分辨关节运动的幅度与频率。图 6（b、c）展示了传感器贴附于手背及手腕处的测试结果，当手部连续进行屈伸运动时，$\Delta R/R_0$ 信号随之产生稳定且可重复的周期性波动，有效反映了肌腱运动与皮肤形变的耦合状态。类似地，将传感器安装于肘关节外侧（图 6（d）），手臂弯曲过程中记录到的 $\Delta R/R_0$ 信号同样清晰稳定，进一步证实了 PAC 水凝胶传感器对大关节宏观运动的可靠监测能力。除大幅度肢体运动外，该传感器对微弱生理信号亦展现出优异的捕捉性能。如图 6（e）所示，将传感器贴附于喉隆凸区域，测试者在发出不同音节时，声带振动所引发的喉部皮肤微小形变被传感器实时转换为特征电阻响应波形，且各音节对应信号轮廓区分明显。上述结果表明，PAC 水凝胶传感器兼具大动态范围与高灵敏度，在人体运动监测、语音识别及可穿戴健康诊断等领域展现出广阔的应用前景。

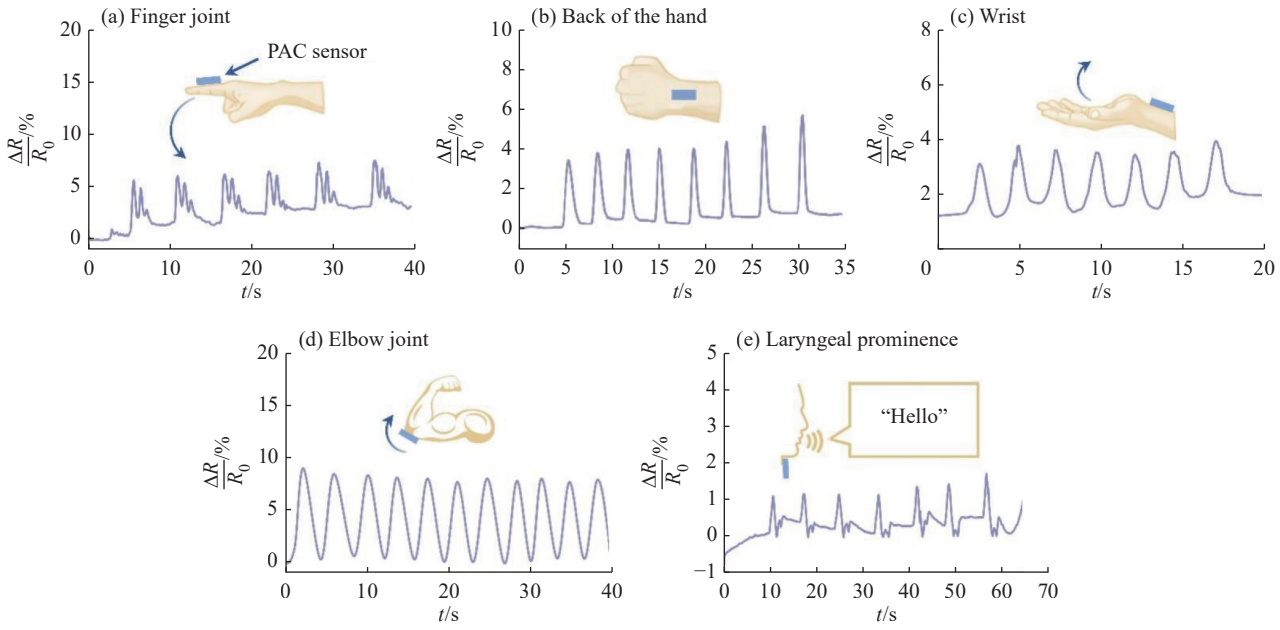


图 6　PAC 水凝胶作为可穿戴应变传感器的应用测试

Fig. 6　Application tests of the PAC hydrogel as a wearable strain sensor

3　结　论

(1)通过 Ca^{2+}动态配位交联策略, 成功构建了基于聚乙烯醇/聚丙烯酰胺互穿双网络体系的 PAC 导电水凝胶。

(2)通过调节 Ca^{2+}质量分数, 可精准调控 PAC 水凝胶的力学与导电性能: PAC-1 的聚乙烯醇链段依靠氢键维持较高结晶有序性, 赋予材料高延展性; PAC-3 的大量金属配位键破坏晶格长程有序, 促使网络向无定形态转变, 弹性模量提升至 13.78 MPa, 断裂强度增至 0.47 MPa; PAC-2 实现了力学性能的最优平衡, 弹性模量为 7.37 MPa, 断裂韧性达 3.48 MJ/m^3, 并在 200% 应变循环中展现出低滞后率(约 6%)与优异的抗疲劳特性。均匀分散的 Ca^{2+}兼具动态交联点与载流子传输通道的双重功能, 为柔性传感提供了稳定的电学基础。

(3)基于 PAC-2 组装的应变传感器展现出优异的综合性能, 包括宽应变范围内分段线性灵敏度(GF 为 2.9 与 4.35)、快速响应、恢复(响应与恢复时间均约 0.2 s)及超 3 000 次循环信号稳定性, 能够实时捕获手指、手腕、肘部等关节运动信号, 并精准识别喉隆凸区域的微弱振动等生理信号。

(4)该水凝胶传感器在皮肤汗液及潮湿环境下的长期稳定性尚需进一步研究, 未来将通过表面封装或疏水改性等策略提升其在复杂服役环境下的抗干扰能力与耐用性。

参考文献:

[1] WANG Z, QIU W, ZHANG Q. Constructing phase separation in polymer gels: Strategies, functions and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2024, 154: 101847.

[2] SACCONE M A, GALLIVAN R A, NARITA K, YEE D W, GREER J R. Additive manufacturing of micro-architected metals via hydrogel infusion [J]. Nature, 2022, 612: 685-690.

[3] LI L, WANG Y, BAO X, NGUYEN D H, ZHANG C, LIU T. Conducting polymer host-guest hydrogels with bicontinuous electron/ion transport for boosted thickness-independent supercapacitance [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139223.

[4] CHENG S, LOU Z, ZHANG L, GUO H, WANG Z, GUO G, FUKUDA K, MA S, WANG G, SOMEYA T, CHENG H M, XU X. Ultrathin hydrogel films toward breathable skin-integrated electronics [J]. Advanced Materials, 2022, 35(1): 2206793.

[5] WANG M, YANG Y, MIN J, SONG Y, TU J, MUKASA D, YE C, XU C, HEFIN N, MCCUNE J S, HSIAI T K, LI Z, GAO W. A wearable electrochemical biosensor for the monitoring of metabolites and nutrients [J]. Nature Biomedical Engineering, 2022,

6(11): 1225-1235.

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

[7] ZHANG J, WANG L, XUE Y, LEI I M, CHEN X, ZHANG P, CAI C, LIANG X, LU Y, LIU J. Engineering electrodes with robust conducting hydrogel coating for neural recording and modulation [J]. Advanced Materials, 2023, 35(3): 2209324.

[8] PAN Z, FU Q Q, WANG M H, GAO H L, DONG L, ZHOU P, CHENG D D, CHEN Y, ZOU D H, HE J C, FENG X, YU S H. Designing nanohesives for rapid, universal, and robust hydrogel adhesion [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 5378.

[9] 刘浩辰, 柯桂嫔, 黄蓓, 曹峥, 成骏峰, 陶国良, 刘春林. 聚丙烯酰胺/羧甲基壳聚糖/羟基化氮化硼复合水凝胶的制备以及导热传感性能 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(2): 130-137.
LIU H C, KE G P, HUANG B, CAO Z, CHENG J F, TAO G L, LIU C L. Preparation and thermal conductivity sensing properties of polyacrylamide/carboxymethyl chitosan/hydroxylated boron nitride composite hydrogel [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(2): 130-137.

[10] LIU D N, WANG Z Y, QIAN Q L, WANG J Z, REN J B, CHEN H H, XING W, ZHOU N J. Customizable supercapacitors via 3D printed gel electrolyte [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(20): 2214301.

[11] 廖聪, 李闯. 光响应性水凝胶的分子设计和仿生驱动 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(3): 185-202.
LIAO C, LI C. Molecular design of photoresponsive hydrogels for biomimetic actuation [J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(3): 185-202.

[12] 郑静霞, 陈国旗, 缪玥钥, 杨海龙, 付俊. 高性能水凝胶传感器研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(4): 299-313.
ZHENG J X, CHEN G Q, MIAO Y Y, YANG H L, FU J. Recent progress of hydrogel sensors with high performance [J]. Journal of Fuctional Polymers, 2022, 35(4): 299-313.

[13] LI M, ZHANG H. Metal-ion-coordinated conductive hydrogels for strain sensing from coordination design to wearable applications [J]. Applied Sciences, 2026, 16: 4450.

[14] SAHU B K, TIWARI S, DUBEY M. Conductive metallogels for electronic device fabrication [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14(29): 18394-18418.

[15] WANG B W, ALISSA M, ALSUWAT M A, ALHEGAILI A S, BINSHAYA A S, JURAYBI T N, ALNAFESAH G M, ALMOTIRY S, ALGHAMDI R A, SONG E F. Coordination chemistry at the heart of regeneration: Smart metal-driven scaffolds for cardiovascular tissue engineering [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 564: 218085.

[16] OSI A R, ZHANG H, CHEN J, ZHOU Y, WANG R, FU J, MÜLLER-BUSCHBAUM P, ZHONG Q. Three-dimensional-printable thermo/photo-cross-linked methacrylated chitosan-gelatin hydrogel composites for tissue engineering [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19): 22902-22913.

（责任编辑：刘亚萍）