

# 一种抗冻、可拉伸有机水凝胶的制备及在柔性应变传感器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.06.010

谢智晖 马振萍 夏志柯  
全永鹏 王盛冀 陈卓  
经鑫

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:**针对导电水凝胶柔性应变传感器在低温环境容易被冻结而发生失效的问题,通过溶剂置换策略制备了一种抗冻、可拉伸的聚多巴胺还原氧化石墨烯/海藻酸钠/聚丙烯酰胺(PDA-rGO/SA/PAM)有机水凝胶。实验结果表明:制得的有机水凝胶具有优异的抗冻性能、良好的机械性能以及灵敏的传感性能。此外,组装的有机水凝胶柔性应变传感器可以检测多种人体运动形式,例如手指弯曲、手腕弯曲、面部微表情等,对未来可穿戴柔性电子产品的发展起到了一定的推动作用。

**关键词:**柔性应变传感器;有机水凝胶;抗冻性;拉伸性

**中图分类号:**TP212;TQ427

**文献标志码:**A

**文章编号:**1674-7100(2021)06-0073-08

**引文格式:**谢智晖,马振萍,夏志柯,等.一种抗冻、可拉伸有机水凝胶的制备及在柔性应变传感器中的应用[J].包装学报,2021,13(6):73-80.

## 0 引言

近年来,可穿戴柔性传感器在电子皮肤、医疗健康监测、人机交互等领域展现出了独特的优势,柔性基体的研制引起了广大研究人员的关注<sup>[1-6]</sup>。因水凝胶拥有可调的机械性能、优异的生物相容性、良好的导电性能和柔韧性,逐渐成为可穿戴柔性传感器最有前景的基体材料。水凝胶是一类内部含有大量水的高分子材料,可通过高分子链间的化学交联或物理交联形成独特的三维交联网络<sup>[7-9]</sup>。然而,多数水凝胶只有在较温和的环境下才能维持其基本性质,在严寒环境下会冻结,并伴随着部分机械性能及导电性能的丧失<sup>[10-12]</sup>。为提高水凝胶的抗冻性能,学者

们提出了多种方法,主要包括:1)通过添加无机盐(如NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>等)的方式来降低水凝胶中水相的凝固点<sup>[13-14]</sup>;2)通过引入有机相(如乙二醇、甘油)形成二元溶剂体系,在低温环境下破坏水溶剂中冰晶格的形成<sup>[15-18]</sup>;3)通过溶剂置换策略,将水凝胶浸入到含有抗冻剂(如甘油、乙二醇、山梨酸醇等)的溶液中置换水凝胶网络中的部分水分子<sup>[11,19-21]</sup>。

甘油作为一种抗冻且无毒的有机溶剂,可以与水以任意比例混溶<sup>[22-23]</sup>,因而可用来替代水凝胶中的部分水以获得抗冻凝胶。同时,氧化石墨烯(graphene oxide, GO)表面含有许多含氧亲水基团,可以在水溶液中均匀分散并且与聚合物发生相互作用,因而可用于改善水凝胶体系的导电性能<sup>[24-26]</sup>。据报道,采

收稿日期:2021-09-19

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4266);湖南省教育厅科学研究优秀青年基金资助项目(18B297)

作者简介:谢智晖(1998-),女,湖南益阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为基于水凝胶的柔性传感器件制备及应用, E-mail: 2466574160@qq.com

通信作者:经鑫(1987-),女,河南商丘人,湖南工业大学教授,博士,主要从事生物可降解材料及柔性纳米器件研究, E-mail: jingxin@hut.edu.cn

用多巴胺(dopamine, DA)还原氧化石墨烯是一种简单且有效的氧化还原途径,多巴胺单体在有氧碱性条件下可以发生自聚合形成聚多巴胺(polydopamine, PDA),PDA作为GO良好的还原剂及封端剂,在稳定还原GO的同时促进了其在水凝胶网络中的均匀分布<sup>[27-28]</sup>。然而,已报道的PVA/PDA-rGO水凝胶柔性传感器<sup>[29]</sup>和PAA-rGO<sup>[24]</sup>水凝胶柔性传感器由于缺乏抗冻性能而在寒冷环境下易失效。因此,本研究拟以聚多巴胺还原氧化石墨烯为导电网络,丙烯酰胺(acrylamide, AM)、海藻酸钠(sodium alginate, SA)为原料,通过溶剂置换策略制备可拉伸且抗冻的聚多巴胺还原氧化石墨烯/海藻酸钠/聚丙烯酰胺(PDA-rGO/SA/PAM)有机水凝胶,并系统研究不同组份的浸泡液对水凝胶力学以及抗冻性能的影响,探究有机水凝胶作为传感基质在柔性应变传感器中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

原料:多巴胺(纯度为98%)、海藻酸钠(分析纯)、丙烯酰胺(纯度为99%)、甘油(glycerol, Gly,分析纯,纯度为99%)、过硫酸铵(ammonium persulphate, APS,分析纯,纯度大于98%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-methylenebisacrylamide, MBAA,纯度为99%)和氢氧化钠(sodium hydroxide, NaOH,分析纯)均购于上海阿拉丁试剂有限公司。氯化钙(calcium chloride, CaCl<sub>2</sub>,分析纯,纯度为96%),购于国药化学试剂有限公司。氧化石墨烯(XF002-2)购于南京先丰纳米有限公司。实验用水均为去离子水。

仪器:电子分析天平,ES1035A型,天津市德安特传感技术有限公司;磁力搅拌器,MYP11-2A型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;超声细胞破碎仪,JY92-IIDN型,上海鲸控电子科技有限公司;电子万能试验机,EUT2503型,深圳三思检测技术有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),Bruker tensor 20型,德国Bruker公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),Zeiss Sigma 300型,德国Zeiss公司;差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC),DSC-Q2000型,美国TA公司;数字万用表,BK PRECISION 878B型,美

国BK PRECISION公司。

### 1.2 水凝胶的制备

制备PDA-rGO/SA/PAM水凝胶:首先,在冰浴条件下,利用超声细胞破碎仪(超声功率为540 W)将5 mg GO超声分散在10 mL去离子水中30 min;然后,在45℃下将5 mg DA添加到GO分散液中搅拌1 h后,在DA-GO溶液中添加10 mg NaOH,并在60℃下搅拌3 h后得到PDA-rGO溶液;其次,在50℃下将0.156 g SA加入PDA-rGO溶液中搅拌50 min,将所得溶液转移至冰浴中,依次缓慢加入1.56 g AM(搅拌30 min)、106 mg APS(搅拌30 min)和2.4 mg MBAA(搅拌20 min);最后,移去冰浴装置并停止搅拌,将所得溶液倒入塑料培养皿,进行脱气处理后置于60℃烘箱中3 h,以确保完全凝胶化,得到PDA-rGO/SA/PAM水凝胶。

采用溶剂置换策略制备PDA-rGO/SA/PAM有机水凝胶。将PDA-rGO/SA/PAM水凝胶浸泡在水、甘油和CaCl<sub>2</sub>混合的浸泡液(其中,CaCl<sub>2</sub>的质量浓度为0.3 g/mL)中,25℃下浸泡72 h。浸泡液中水和甘油的体积比分别为1:1, 2:1, 1:0,浸泡后得到PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶、PDA-rGO/SA/PAM-2有机水凝胶、PDA-rGO/SA/PAM-3有机水凝胶。

### 1.3 表征与测试

形貌表征:采用扫描电子显微镜观察水凝胶的微观横截面形貌。测试前对冷冻干燥后的纯PAM、PDA-rGO/SA/PAM有机水凝胶的横截面进行喷金处理30 s以增加样品导电性。扫描电压为5 kV。

傅里叶红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪记录GO和PDA-rGO/SA/PAM有机水凝胶的FTIR光谱,测试范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>,测试分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

拉伸性能测试:将尺寸为30 mm×10 mm×1 mm的水凝胶样品置于电子万能试验机,在室温环境下以20 mm/min的拉伸速度测试样品机械性能,并记录拉伸强度和断裂伸长率,每组样品平行测试3次。

抗冻性能测试:将水凝胶置于低温冰箱中观察不同温度及不同时间水凝胶的抗冻行为,通过颜色的变化来评估水凝胶的冻结行为;使用DSC-Q2000型差示扫描量热仪分析水凝胶的抗冻性能,测试温度范围为-70~20℃<sup>[16,23]</sup>,冷却速度为5℃/min。

### 1.4 有机水凝胶柔性应变传感器制备与测试

传感器制备:将PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶裁切成40 mm×10 mm×1 mm的矩形条。为避免

测试过程中的水分挥发,按照上下两层即封装层为VHB胶带、中间层即导电层为水凝胶、水凝胶两侧连接导电碳胶带的方式组装有机水凝胶柔性应变传感器。

传感性能测试:电子万能试验机以20 mm/min的拉伸速率,与数字万用表协同测试有机水凝胶在拉伸过程中的传感性能。在人体部位(如喉咙、手指、手腕和面部)安装有机水凝胶柔性应变传感器,使用数字万用表记录运动过程中的电阻值,进而计算灵敏度因子(gauge factor, GF)<sup>[24]</sup>,即

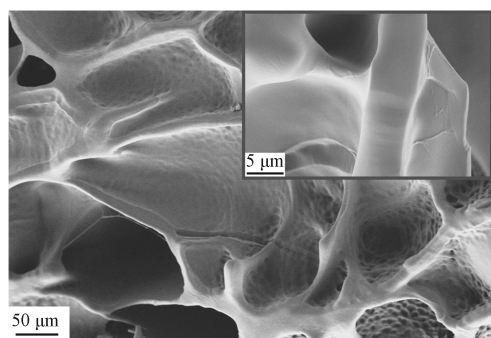
$$s = (\Delta R/R_0)/\varepsilon, \quad (1)$$

式中: $\Delta R/R_0$ 为电阻相对变化率, $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ ,其中 $R_0$ 、 $R$ 分别为施加应变前、施加应变后的电阻值; $\varepsilon$ 为水凝胶的应变。

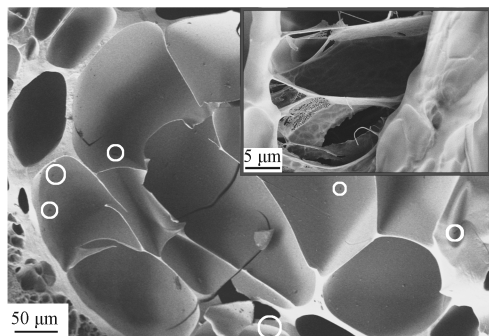
## 2 实验结果与分析

### 2.1 形貌表征

冷冻干燥后的PAM水凝胶以及PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的截面微观形貌如图1所示。



a) PAM 水凝胶



b) PDA-rGO/SA/PAM 水凝胶

图1 PAM和PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的截面微观形貌  
Fig. 1 The cross-sectional morphology of freeze-dried PAM hydrogel and PDA-rGO/SA/PAM hydrogel

由图1可知,PAM水凝胶在孔壁和孔的桥接处

表面较为光滑,而PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的孔壁和孔的桥接处有较多的微纤维,这些微纤维有利于水凝胶力学强度的提升。此外,PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的孔壁上还附着了许多片状结构的rGO(见图1b的圆圈处),这些片状rGO可改善水凝胶的导电性及其传感性能。

### 2.2 傅里叶红外光谱分析

采用FTIR对GO和PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的化学结构进行表征,结果如图2所示。

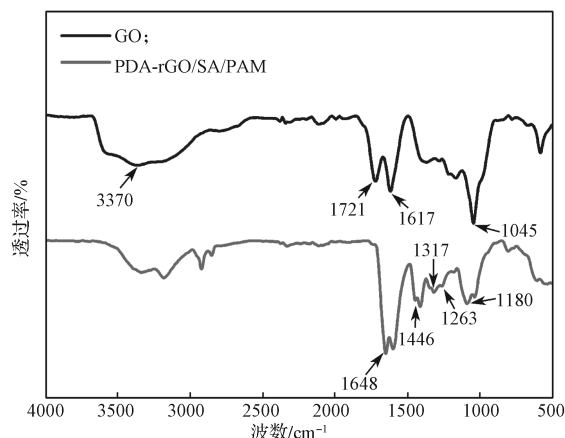


图2 GO和PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的红外光谱图

Fig. 2 The FTIR results of GO and PDA-rGO/SA/PAM hydrogel

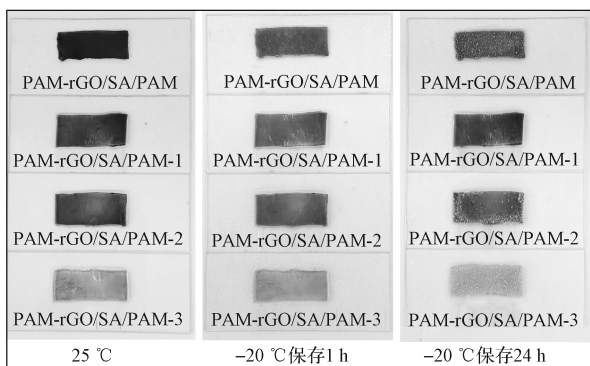
由图2可知,GO的红外光谱与文献[21]报道类似,在1045, 1617, 1721, 3370  $\text{cm}^{-1}$ 分别显示了C=O、 $\text{sp}^2$ 杂化的C=C、C—O以及O—H的拉伸振动峰。由于DA可以在碱性和含氧条件下自聚合,还原GO上的含氧官能团,因而PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的C=O和C—O拉伸振动带明显减弱,在1317, 1180  $\text{cm}^{-1}$ 处显示出强的O—C=O和C—O—C的特征拉伸振动峰。酰胺基的C=O基团的拉伸振动峰和—CH<sub>2</sub>的剪切振动峰分别位于1648  $\text{cm}^{-1}$ 和1446  $\text{cm}^{-1}$ 处<sup>[2]</sup>。在1263  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯胺中C—N的拉伸振动峰,该带的存在表明PAM的—NH<sub>2</sub>基团与PDA的邻苯二酚基团之间存在着相互作用<sup>[30]</sup>。

### 2.3 抗冻性能分析

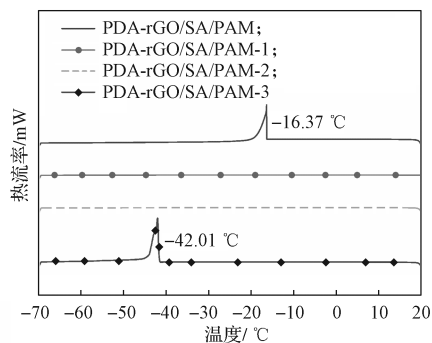
将水凝胶在-20  $^{\circ}\text{C}$ 下保存一定时间,研究其抗冻能力。图3为4组水凝胶样品在不同环境下(25, -20  $^{\circ}\text{C}$ )的形态图像和DSC测试曲线。由图可知,水凝胶样品在-20  $^{\circ}\text{C}$ 下保存1 h后,样品PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的颜色从黑色变浅,并且表层带有一层白色的冰霜,而其他3组样品保持原始



状态;在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存24 h后,除PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶之外,其他3组水凝胶样品(PDA-rGO/SA/PAM、PDA-rGO/SA/PAM-2、PDA-rGO/SA/PAM-3)都被冻结。此外,从水凝胶样品的DSC曲线可以看出,PDA-rGO/SA/PAM水凝胶在 $-16.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现尖峰,对应于其凝固点;PDA-rGO/SA/PAM-3有机水凝胶在 $-42.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现尖峰;而PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶与PDA-rGO/SA/PAM-2有机水凝胶在温度降低至DSC系统可提供的最低稳定扫描温度( $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时也未出现尖峰。上述结果表明将PDA-rGO/SA/PAM水凝胶浸入到含有抗冻剂甘油的溶液中,水凝胶网络中的部分水分子和甘油分子置换,水凝胶的抗冻性能得到了明显改善。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^{-}$ 离子与水分子的相互作用,以及甘油与 $\text{H}_2\text{O}$ 形成的强氢键作用极大地削弱了水分子之间的相互作用,这对降低PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的凝固点起到了积极作用。可见,PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶在极寒条件下能保持更好的性能稳定性。



a) 水凝胶样品置于不同环境下的状态



b) DSC 测试曲线

图3 4组水凝胶的抗冻性能测试结果  
Fig. 3 The anti-freezing performance of the four hydrogels



彩图

## 2.4 力学性能分析

图4为4组PDA-rGO/SA/PAM水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率。

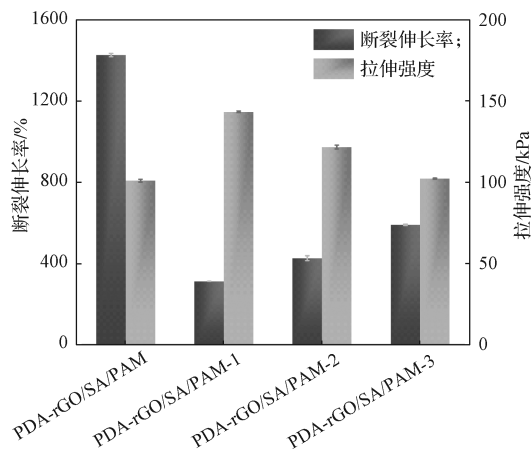


图4 4组水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 4 The tensile strength and elongation at break of the four hydrogels

由图4可知,相比于PDA-rGO/SA/PAM水凝胶,PDA-rGO/SA/PAM-3有机水凝胶的拉伸强度从100 kPa增加到102 kPa,断裂伸长率从1420%降低至590%。造成这种现象的原因是:浸泡液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 引发了SA的交联,水凝胶体系中形成第二个交联结构,使水凝胶的拉伸强度有所增高;然而太多的交联点导致水凝胶断裂伸长率的降低。值得注意的是,由于甘油与水分子之间存在着较强的氢键作用,随着浸泡液中甘油含量的增加,水凝胶的拉伸强度增加,断裂伸长率降低。PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶的拉伸强度达143.2 kPa,断裂伸长率为310%。PDA-rGO/SA/PAM-2有机水凝胶的拉伸强度为122.1 kPa,断裂伸长率为420%。

鉴于PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶具有优异的力学性能以及抗冻性能,能够满足通常情况下人体运动的形变(0~75%<sup>[16]</sup>)要求,以及低温环境下具有优异的稳定性,本研究探讨了其在柔性应变传感器中的传感性能以及在人体运动监测中的应用。

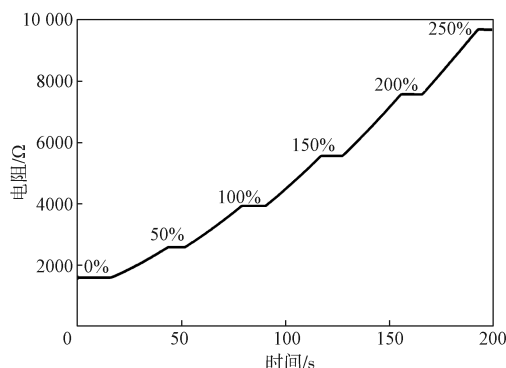
## 3 PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶在柔性应变传感器中的应用

### 3.1 有机水凝胶柔性应变传感器的传感性能

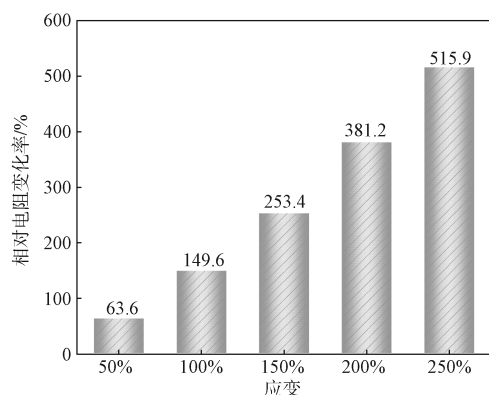
图5为不同应变下(50%, 100%, 150%, 200%, 250%)PDA-rGO/SA/PAM-1有机水凝胶柔性应变传感器的拉伸传感性能测试结果。由图5可知,PDA-



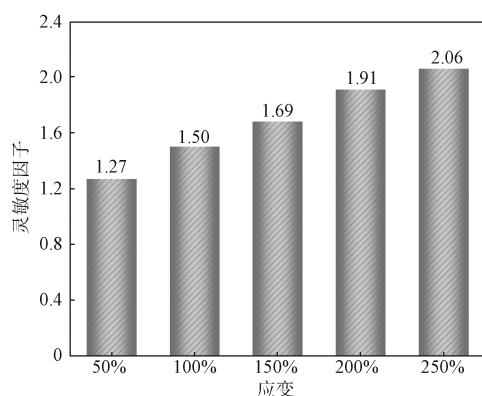
rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶的电阻值随着拉伸形变的增加而呈现增大的趋势, 其原因是拉伸过程中导电相的距离变大以及形成的导电网络有所破坏。PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶的相对电阻变化率、灵敏度因子随着应变的增加而增大。以上结果表明, 应变敏感的 PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶具有作为可穿戴电子设备的信号传输材料的潜力。



a) 实时电阻变化曲线



b) 相对电阻变化率



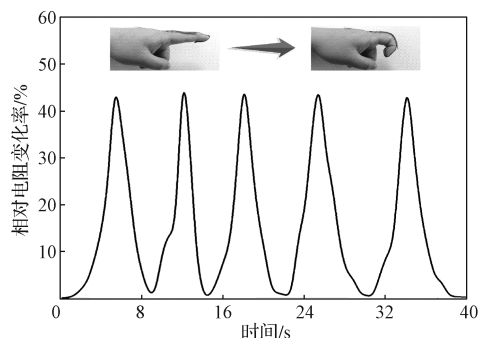
c) 灵敏度因子

图5 PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶柔性应变传感器的拉伸传感性能测试结果

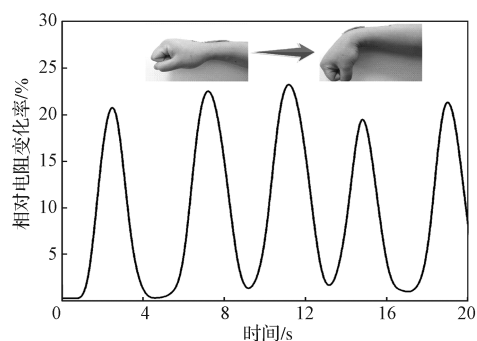
Fig. 5 The stretching sensing results of the PDA-rGO/SA/PAM-1 organohydrogel-based sensor

### 3.2 人体运动监测实验

本研究先将有机水凝胶柔性应变传感器安装在人体4个不同部位即手指、手腕、脸颊、眉间, 再监测人体运动时有机水凝胶柔性应变传感器的传输信号。如图6a所示, 将有机水凝胶柔性应变传感器安装在食指关节处, 并弯曲-释放运动5次。由图6a可知, 食指弯曲时传感器被逐渐拉伸, 传感器的长度增加而横截面积减小使得电阻增加, 从而导致相对电阻变化率逐渐增大; 在弯曲释放的过程中, 相对电阻变化率逐渐恢复到原始状态。手指的重复弯曲-释放运动中传感器输出信号呈规律曲线, 这表明该有机水凝胶柔性应变传感器的响应行为是稳定且可重复的。如图6b所示, 有机水凝胶柔性应变传感器同样能稳定且可重复地检测手腕弯曲-释放运动。为了研究该有机水凝胶柔性应变传感器对微小形变的响应行为, 对具有微小变化的面部表情如鼓腮和皱眉进行了监测, 结果如图6c和6d所示。由图6c和6d可知, 有机水凝胶柔性应变传感器实现了微小形变加载和释放时的相对电阻变化率响应, 加载时相对电阻变化率会增加, 释放时相对电阻变化率会减小。有机水凝胶柔性应变传感器能够检测并可重复监测到相对电阻变化率不到2%的输出信号, 这表明有机水凝胶柔性应变传感器具有优异的传感性能以及良好的稳定性。



a) 手指弯曲-释放



b) 手腕弯曲-释放

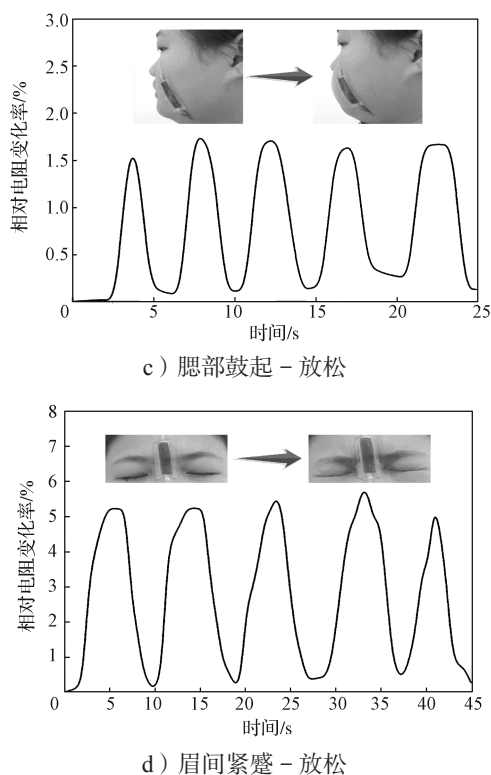


图6 PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶基应变传感器的人体运动监测图

Fig. 6 The applications of the PDA-rGO/SA/PAM-1 organohydrogel-based sensor

## 4 结论

本研究报道了通过溶剂置换策略制备的抗冻、可拉伸 PDA-rGO/SA/PAM 有机水凝胶材料。该有机水凝胶具有优异的抗冻性能 ( $-20^{\circ}\text{C}$  下能保存 24 h)、高拉伸强度 (143.2 kPa) 以及优异的灵敏度 (应变为 250% 时, 灵敏度因子达 2.06); 同时 PDA-rGO/SA/PAM-1 有机水凝胶应变传感器具有宽广的检测范围 (应变在 0%~250% 之间), 能实现对手指和手腕的弯曲-释放运动以及微小面部活动的监测。以上结果表明: 所制备的有机水凝胶柔性应变传感器具有可靠的抗冻性能和高灵敏度, 在宽温度应用范围内的可穿戴电子设备、人机交互界面、健康医疗检测等领域具有良好的应用前景。

## 参考文献:

[1] YANG C H, SUO Z G. Hydrogel Ionotronics[J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(6): 125-142.

[2] JING X, MI H Y, LIN Y J, et al. Highly Stretchable and Biocompatible Strain Sensors Based on Mussel-Inspired Super-Adhesive Self-Healing Hydrogels for Human Motion Monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20897-20909.

[3] SU G H, CAO J, ZHANG X Q, et al. Human-Tissue-Inspired Anti-Fatigue-Fracture Hydrogel for a Sensitive Wide-Range Human-Machine Interface[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(4): 2074-2082.

[4] ZHOU Z X, QIAN C H, YUAN W Z. Self-Healing, Anti-Freezing, Adhesive and Remoldable Hydrogel Sensor with Ion-Liquid Metal Dual Conductivity for Biomimetic Skin[J]. Composites Science and Technology, 2021, 203: 108608.

[5] HOU C, XU Z J, QIU W, et al. A Biodegradable and Stretchable Protein-Based Sensor as Artificial Electronic Skin for Human Motion Detection[J]. Small, 2019, 15(11): 1805084.

[6] 陈卓, 马振萍, 经鑫. 锯齿状水凝胶传感器的制备及传感性能[J]. 包装学报, 2021, 13(2): 81-88.

CHEN Zhuo, MA Zhenping, JING Xin. Preparation and Sensing Performance of Zigzag Hydrogel Sensors[J]. Packaging Journal, 2021, 13(2): 81-88.

[7] ZHANG Y S, KHADEMHOSEINI A. Advances in Engineering Hydrogels[J]. Science, 2017, 356(6337). DOI:10.1126/science.aaf3627.

[8] LIU X Y, LIU J, LIN S T, et al. Hydrogel Machines[J]. Materials Today, 2020, 36: 102-124.

[9] 包赞娟, 赖登旺, 庞景明, 等. 抗菌水凝胶的研究进展[J]. 包装学报, 2020, 12(6): 18-24.

BAO Zanzuan, LAI Dengwang, PANG Jingming, et al. Research Progress in Antibacterial Hydrogels[J]. Packaging Journal, 2020, 12(6): 18-24.

[10] 王奔, 陈繁, HANDSCHUH-WANG S, 等. 抗失水抗结冰水凝胶的研究进展[J]. 高分子学报, 2020, 51(9): 969-982.

WANG Ben, CHEN Fan, HANDSCHUH-WANG S, et al. Progresses in Anti-Dehydration and Anti-Freezing Hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(9): 969-982.

[11] LIAO H, GUO X L, WAN P B, et al. Conductive MXene Nanocomposite Organohydrogel for Flexible, Healable, Low-Temperature Tolerant Strain Sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(39): 1904507.

[12] YANG Y, GUAN L, LI X, et al. Conductive

- Organohydrogels with Ultrastretchability, Antifreezing, Self-Healing, and Adhesive Properties for Motion Detection and Signal Transmission[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(3): 3428–3437.
- [13] MORELLE X P, ILLEPERUMA W R, TIAN K, et al. Highly Stretchable and Tough Hydrogels Below Water Freezing Temperature[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(35): 1801541.
- [14] GUAN L, YAN S, LIU X, et al. Wearable Strain Sensors Based on Casein-Driven Tough, Adhesive and Anti-Freezing Hydrogels for Monitoring Human-Motion[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(34): 5230–5236.
- [15] WEI Y, XIANG L J, OU H J, et al. MXene-Based Conductive Organohydrogels with Long-Term Environmental Stability and Multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135.
- [16] XIA S, SONG S X, LI Y, et al. Highly Sensitive and Wearable Gel-Based Sensors with a Dynamic Physically Cross-Linked Structure for Strain-Stimulus Detection over a Wide Temperature Range[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(36): 11303–11314.
- [17] ZHAO Y M, YAN Y G, CUI X, et al. A Conductive, Self-Healing Hybrid Hydrogel with Excellent Water-Retention and Thermal Stability by Introducing Ethylene Glycol as a Crystallization Inhibitor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 607: 125443.
- [18] GU J, HUANG J, CHEN G, et al. Multifunctional Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Organohydrogel for Flexible Strain and Temperature Sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40815–40827.
- [19] WU J, WU Z X, LU X, et al. Ultrastretchable and Stable Strain Sensors Based on Antifreezing and Self-Healing Ionic Organohydrogels for Human Motion Monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9405–9414.
- [20] QIN Z H, DONG D, YAO M M, et al. Freezing-Tolerant Supramolecular Organohydrogel with High Toughness, Thermoplasticity, and Healable and Adhesive Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21184–21193.
- [21] HAN S J, LIU C R, LIN X Y, et al. Dual Conductive Network Hydrogel for a Highly Conductive, Self-Healing, Anti-Freezing, and Non-Drying Strain Sensor[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(2): 996–1005.
- [22] WU J, WU Z X, XU H H, et al. An Intrinsically Stretchable Humidity Sensor Based on Anti-Drying, Self-Healing and Transparent Organohydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(3): 595–603.
- [23] QIN Z, DONG D, YAO M, et al. Freezing-Tolerant Supramolecular Organohydrogel with High Toughness, Thermoplasticity, and Healable and Adhesive Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21184–21193.
- [24] JING X, MI H Y, PENG X F, et al. Biocompatible, Self-Healing, Highly Stretchable Polyacrylic Acid/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel Sensors via Mussel-Inspired Chemistry[J]. *Carbon*, 2018, 136: 63–72.
- [25] JING X, MI H Y, NAPIWOCKI B N, et al. Mussel-Inspired Electroactive Chitosan/Graphene Oxide Composite Hydrogel with Rapid Self-Healing and Recovery Behavior for Tissue Engineering[J]. *Carbon*, 2017, 125: 557–570.
- [26] WANG Y, LI S S, YANG H Y, et al. Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15328–15345.
- [27] ZHANG Y, LIANG B, JIANG Q F, et al. Flexible and Wearable Sensor Based on Graphene Nanocomposite Hydrogels[J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(7): 075027.
- [28] GAN D L, HUANG Z Q, WANG X, et al. Graphene Oxide-Templated Conductive and Redox-Active Nanosheets Incorporated Hydrogels for Adhesive Bioelectronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(5): 1907678.
- [29] ZHANG H, REN P, YANG F, et al. Biomimetic Epidermal Sensors Assembled from Polydopamine-Modified Reduced Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Hydrogels for the Real-Time Monitoring of Human Motions[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(46): 10549–10558.
- [30] HAN L, YAN L W, WANG K F, et al. Tough, Self-Healable and Tissue-Adhesive Hydrogel with Tunable Multifunctionality[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(4): e372.

(责任编辑: 邓 彬)



## Fabrication of a Freezing-Tolerant and Stretchable Composite Organohydrogel for Flexible Strain Sensors

XIE Zhihui, MA Zhenping, XIA Zhike, QUAN Yongpeng, WANG Shengji, CHEN Zhuo, JING Xin

( College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Focusing on the problem that most conductive hydrogels based flexible sensors easily get failed in the low-temperature environment, an anti-freezing and stretchable polydopamine-reduced graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide (PDA-rGO/SA/PAM) composite organohydrogel was developed via solvent replacement strategy. The experimental results show that the composite organohydrogel have outstanding anti-freezing property, good mechanical property, and excellent sensing property. In addition, the assembled organohydrogel flexible strain sensor can detect multiple human motions, such as finger bending, wrist bending, facial micro-expression, etc., and has played its role in promoting the development of wearable flexible electronics in the future.

**Keywords:** flexible strain sensor; organohydrogel; freezing-tolerant; stretchability

( 上接第 33 页 )

## Reliability Analysis of Kinematic Accuracy of Label Delivery Mechanism of Labeling Machine

LI Binghua<sup>1</sup>, HE Bing<sup>1</sup>, LONG Saiqiong<sup>2</sup>, TANG Yinghong<sup>1</sup>, MI Chengji<sup>1</sup>

( 1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China )

**Abstract:** Applying the theory of kinematic accuracy and reliability, the research on reliability analysis of kinematic accuracy of label delivery mechanism, the key device of labeling machine, is carried out. Based on the geometric constraint equation of planar mechanism, the matrix method is used to derive the error expression of kinematic accuracy of plane mechanism, and the limit state equation for the failure of motion displacement accuracy and speed accuracy of label delivery mechanism (the linkage slider mechanism) of labeling machine is established, with the model of displacement and speed reliability of kinematics accuracy constructed. Taking the machining error of the rod length into account, the reliability calculation of kinematic accuracy of the mechanism for labeling machine is realized by MATLAB computer program, the reliability of displacement and speed is obtained quickly and accurately, and verified by Monte Carlo method. The results show that the relative errors of this method are less than 0.5% compared with Monte Carlo method and this method is practical and effective.

**Keywords:** label delivery mechanism; displacement reliability; speed reliability; kinematic accuracy