导电水凝胶中交联剂含量对综合性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.06.011

邹 健 陈 卓
王盛冀 金 涛
易添灏 杨晓宇
经 鑫

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要：以丙烯酰胺（AM）为基体原料，N, N'- 亚甲基双丙烯酰胺（MBAA）为交联剂，氯化钠（NaCl）为导电填料，采用自由基聚合的方法制备了聚丙烯酰胺（PAM）导电水凝胶，详细探究了交联剂含量对导电水凝胶力学行为和电学行为的影响。分别采用拉伸试验机和电化学工作站等手段对 PAM 导电水凝胶的力学性能及其导电行为进行了研究。结果表明：随着 MBAA 含量的增加，导致凝胶断裂伸长率及电导率下降，但回复性能提高。当将其组装成柔性传感器时，制备的导电水凝胶表现出了良好的传感性能（GF=1.76，ε=100%），并能够有效监测人体手指和膝盖的运动，表明导电水凝胶在人体健康监测领域具有良好的应用前景。

关键词：水凝胶；交联剂；力学性能；电导率；传感性能
中图分类号：TQ427.2^{+}6；TP212 **文献标志码**：A
文章编号：1674-7100(2022)06-0080-10
引文格式：邹 健，陈 卓，王盛冀，等 . 导电水凝胶中交联剂含量对综合性能的影响 [J]. 包装学报，2022，14(6)：80-89.

1 研究背景

水凝胶 [1]（hydrogel）是一类含有大量水分的三维网状聚合物，常被用于生物医学 [2-3]、工程技术 [4-5]、软体机器人 [6] 及运动监测 [7] 等领域。在凝胶溶液中加入一定量的导电填料，包括碳基纳米材料如碳纳米管 [8]（carbon nanotubes，CNTs）、无机盐如氯化钠（NaCl）[9]，以及导电聚合物如聚苯胺 [10]（polyaniline，PANI）等制备的水凝胶称为导电水凝胶（electrically conductive hydrogels，ECHs）。电导率常被用来表征材料导电性能的强弱，其主要受导电填料的种类、浓度和温度的影响。Chen K. 等 [11] 在聚丙烯酰胺基质中添加银纳米颗粒 / 氧化石墨烯（graphene oxide，GO）粉末，制备了一种兼具出色拉伸性、抗疲劳性和高导电性（电导率为 0.15 S/m）的多功能复合水凝胶，可以用于大应变下的人体运动监测以及小应变下的面部微表情识别。Zhang Z. Y. 等 [12] 利用海藻酸铜和聚丙烯酰胺（polyacrylamide，PAM）制备双网络水凝胶，该导电水凝胶具有优异的应变敏感性、稳定性和高导电性（电导率为 (4.08 ± 0.17) mS/cm）。这为制备兼具优异机械性能和应变敏感性的水凝胶提供了理论依据。

按照交联机制的不同，交联剂可分为物理交联剂和化学交联剂 [13]。物理交联水凝胶是通过凝胶单体与物理交联剂之间产生的非共价作用（氢键、静电相互作用、范德华力）形成的水凝胶。例如，Zhou

收稿日期：2022-09-11
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基金资助优秀青年项目（21B0530）
作者简介：邹 健（1998-），男，浙江杭州人，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的制备及应用，E-mail：zj980428@163.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

X. 等 [14] 利用纳米黏土（laponite）作为物理交联剂制备了具有强黏附性能、高拉伸强度的聚 N, N- 二甲基丙烯酰胺 /laponite 双网络水凝胶，并探索了其在柔性电子方面的应用。化学交联水凝胶是凝胶单体之间通过共价键交联形成的的三维网状聚合物。相比于物理交联形成的水凝胶，化学交联构筑的水凝胶材料具有更好的结构稳定性。丁晶晶等 [15] 利用丙烯酰胺（acrylamide，AM）作为反应单体，N, N’- 亚甲基双丙烯酰胺（N, N’-methylenebis-acrylamide，MBAA）作为交联剂，银纳米线（AgNWs）作为导电填料，制备了一种兼具高拉伸强度（2.2 MPa）和高电导率的复合水凝胶。

在制备水凝胶过程中，交联剂的含量会影响聚合物网络的交联点密度。当交联剂含量过少时，反应单体形成的聚合物分子链间交联点密度较小，无法形成稳定的三维网络结构；当交联剂含量过多时，聚合物分子链间交联点密度过大，会使得水凝胶变得硬而脆 [16]。由此可见，交联点密度会显著影响水凝胶网络结构的形成，进而影响其力学、电学等行为，所以明确水凝胶网络结构与力学性能之间的关系有利于调控水凝胶的综合性能。

本研究在固定引发剂和交联剂质量比为 10:1 的条件下，通过改变交联剂的使用量，对制备的水凝胶进行力学性能测试，探究水凝胶网络结构与力学性能之间的关系；通过对水凝胶的电导率进行测试，探究水凝胶的电学行为，并探究聚丙烯酰胺水凝胶基应变传感器的应用。以期能为水凝胶综合性能的调控和在柔性可穿戴传感设备等领域的应用提供参考。

2 实验

2.1 主要实验原料与仪器设备

1）原料

丙烯酰胺（AM），分析纯，购于上海麦克林生物技术有限公司。过硫酸铵（ammonium persulfate，APS），分析纯；N, N’- 亚甲基双丙烯酰胺（MBAA），纯度为 99%；氯化钠，分析纯，均购于上海阿拉丁试剂有限公司。所用药品均未进行纯化，实验用水均为去离子水。

2）仪器与设备

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；真空干燥箱，DZF−6050 型，上海捷成仪器设备有限责任公司；电子万能试验机，EUT2503 型，深圳三思检测技术有限公司；数字万用表，BK PRECISION 878B 型，美国 BK PRECISION 公司；扫描电子显微镜，PW−100−515 型，荷兰 Phenom 有限公司；电化学工作站，CHI760E 型，上海辰华仪器有限公司。

2.2 水凝胶的制备

将 9 g AM 加入 30 mL 浓度为 0.5 mol/L 的氯化钠溶液中，在冰浴中搅拌 30 min，然后均分为 3 份；向每份中分别加入 2.5, 4.0, 5.5 mg 的 MBAA 和 25, 40, 55 mg 的 APS，在冰浴条件下充分反应 30 min。移去冰浴装置后进行真空脱气，之后迅速将所得溶液转移至尺寸为 30 mm × 10 mm × 2 mm 的模具中；最后将其转移至 60 ℃真空干燥箱中干燥 1.5 h，得到 AA_xM_y（AM-APS_x-$MBAA_y$）水凝胶，其中 x、y 分别为 APS 和 MBAA 的质量。例如 $AA_{40}M_4$ 表示该水凝胶中加入了 40 mg 的 APS 和 4 mg 的 MBAA。

2.3 水凝胶的形貌表征与性能测试

1）表面形貌表征。采用扫描电子显微镜观察水凝胶的表面形貌，测试前对冷冻干燥的水凝胶样品进行喷金处理 30 s，使样品表面具有更强的导电性，扫描电压为 5 kV。

2）机械性能测试。将尺寸为 30 mm×10 mm×2 mm 的水凝胶样品置于电子试验机上，在 25 ℃下以 20 mm/min 的速度进行机械性能测试，并记录样品应力应变数值，每组样品平行测试 3 次。

3）断裂性能测试。将尺寸为 30 mm×10 mm×2 mm 的水凝胶样品置于电子试验机上，并在样品长度方向 15 mm 处裁切一个沿宽度方向延伸 5 mm 的缺口，在 25 ℃下以 20 mm/min 的速度进行拉伸测试，并记录力与位移的数值，每组样品平行测试 3 次。

4）电导率测试。将尺寸为 10 mm × 10 mm 的水凝胶样品充分贴合在两铂（Pt）电极板之间，然后利用电化学工作站对其进行阻抗测试（EIS）。根据阻抗图谱计算出水凝胶的电导率 σ[17]，

$$\sigma=\frac{d}{SR_b}, \qquad (1)$$

式中：d 为两极板之间的距离；

S 为样品与 Pt 电极的接触面积；

R_b 为水凝胶的本征电阻。

5）传感性能测试。为了避免测试过程中的水分散失，上下以 3M 双面胶带（very high band，

VHB）为封装层，中间为水凝胶层，两端以导电胶带连接的方式组装成水凝胶基柔性应变传感器；将样品夹持在万能电子试验机上，使用数字万用表记录拉伸过程中的电阻变化。从而计算相对电阻变化率[18-19]，

$$\Delta R/R_0 = (R_t - R_0)/R_0 \text{，} \quad (2)$$

式中：ΔR 为相对电阻变化；

R_0 为水凝胶的初始电阻；

R_t 为在 t 时刻的实时电阻。

根据相对电阻变化率和应变 ε，计算出水凝胶的灵敏度（gauge factor，GF）[8]，

$$GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \text{。} \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 水凝胶中引发剂与交联剂质量比的确定

交联剂 MBAA 含量固定为 2.5 mg，改变引发剂 APS 的含量，观察前驱体溶液成胶过程中的状态，结果如表 1 所示。当 APS 含量较低时，前驱体溶液无法顺利发生交联形成凝胶。而 $AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{50}M_{2.5}$ 两种水凝胶的表面均未有水分渗出，表面平滑且回弹性较好，说明已经完全交联固化成为结构稳定的水凝胶材料。

表 1 前驱体溶液的配比及成胶状态

Table 1 The proportion of precursor solution and state of gel

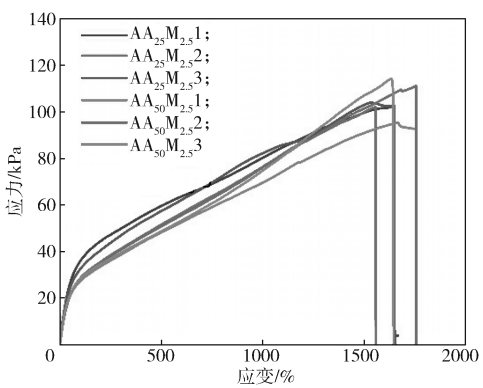
溶液代号	成分含量					成胶状态
	APS/mg	MBAA/mg	AM/g	NaCl/g	去离子水/mL	
$AA_1M_{2.5}$	1	2.5	3	0.29	10	溶液
$AA_5M_{2.5}$	5	2.5	3	0.29	10	溶液
$AA_{10}M_{2.5}$	10	2.5	3	0.29	10	溶液凝胶混合
$AA_{25}M_{2.5}$	25	2.5	3	0.29	10	凝胶
$AA_{50}M_{2.5}$	50	2.5	3	0.29	10	凝胶

对 $AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{50}M_{2.5}$ 水凝胶样品进行力学性能测试，得到应力－应变曲线并计算出弹性模量，结果如图 1 所示。

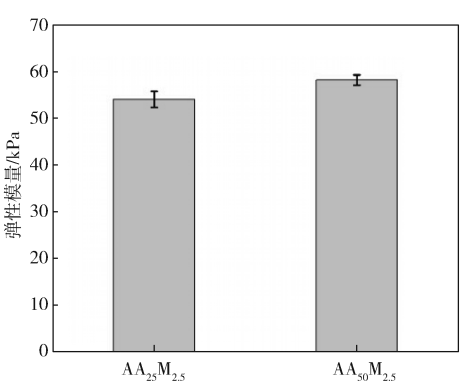
由图 1a 可知，$AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{50}M_{2.5}$ 水凝胶的断裂伸长率、断裂应力的大小，应力－应变曲线变化趋势的差异都较小。这表明当 APS 的加入量超过完全交联固化的所需量时，APS 含量增加对水凝胶的力学性能并未产生明显影响。此外，图 1b 中两种水凝胶的弹性模量对比也表明，APS 的含量增加对水凝胶的弹性模量并未产生明显的影响。

前驱体溶液完全交联固化所需 APS 的量受到诸多变量，如实验温度、湿度、干燥温度等因素的影响，在实验过程中无法得知其具体数值。一般认为在体系中无溶胶产生时加入的 APS 量即为水凝胶完全交联固化的所需量。

上述结果表明，当交联剂 MBAA 含量固定，引发剂 APS 的加入量超过完全交联固化所需要的量时，引发剂含量的增加对水凝胶的力学性能影响较小。此外，APS 的水溶液具有一定的毒性和腐蚀性，含量过高会对仪器设备和人体健康产生损害。因此，在确保前驱体溶液完全交联固化，保护实验设备的前提下，本研究在引发剂 APS 与交联剂 MBAA 质量比固定为 10:1 的条件下，探讨交联剂含量变化对水凝胶综合性能的影响。



a）应力－应变曲线



b）弹性模量

图 1 $AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{50}M_{2.5}$ 水凝胶力学性能对比

Fig. 1 The mechanical property comparison of $AA_{25}M_{2.5}$ and $AA_{50}M_{2.5}$ hydrogel

彩图

3.2 水凝胶的机械性能

$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的机械性

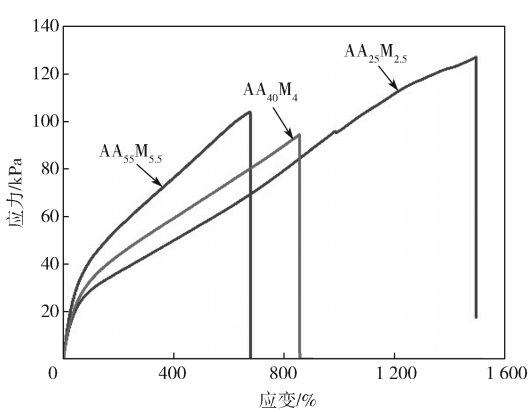
能测试结果如图 2 所示。

由 2a 可知，$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的断裂伸长率分别为 1496%、856%、676%，对应的拉伸应力分别为 127, 85, 104 kPa。这表明，随着交联剂 MBAA 含量的增加，水凝胶的断裂伸长率反而下降。其原因可能是：聚合物分子链之间产生相对滑移的能力差异。在单体加入量一定的情况下，交联剂加入量较少，交联密度较低，聚合物分子链较长，形成的网络结构稀疏，在拉伸时更容易发生相对滑移；交联剂加入量较大，交联密度较高，聚合物分子链较短，形成的网络结构紧密，在拉伸时更难发生相对滑移。水凝胶受到拉伸时，长聚合物分子链更容易产生较大的相对滑移，使水凝胶的力学性能得到较大地提高，所以 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶的力学性能比 $AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 的优异。

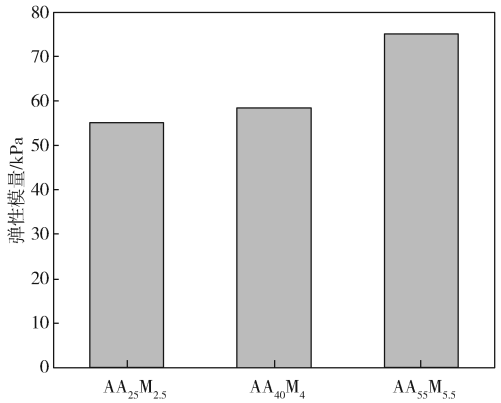
由图 2b 可知，随着交联剂 MBAA 含量的增加，$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的弹性模量增大，水凝胶变得更硬。

由图 2c 可知，在应变为 100% 时，无论是第一个循环还是第五个循环，水凝胶的耗散能均随着交联剂 MBAA 含量的增加而下降。

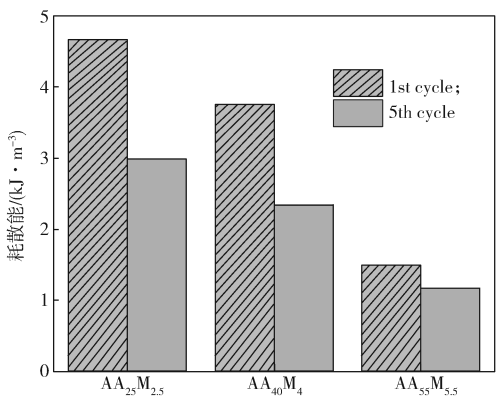
由图 2d 可知，水凝胶的拉伸回复率随着交联剂 MBAA 含量的增加而上升。其原因可能是：不同含量交联剂使聚丙烯酰胺水凝胶分子链骨架结构产生相对滑移，卸载时滑移恢复的能力不同。$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶分子链骨架在加载时产生的较大滑移无法在卸载时完全恢复；然而当加入交联剂的含量为 5.5 mg 时，$AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶分子链骨架在加载时产生的相对滑移较小，卸载时能更好地恢复至初始状态，从而导致其循环回复性能提升。



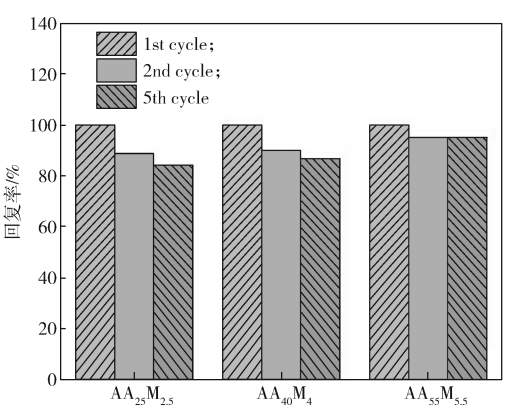
a）应力－应变曲线



b）弹性模量



c）应变为 100% 时的耗散能

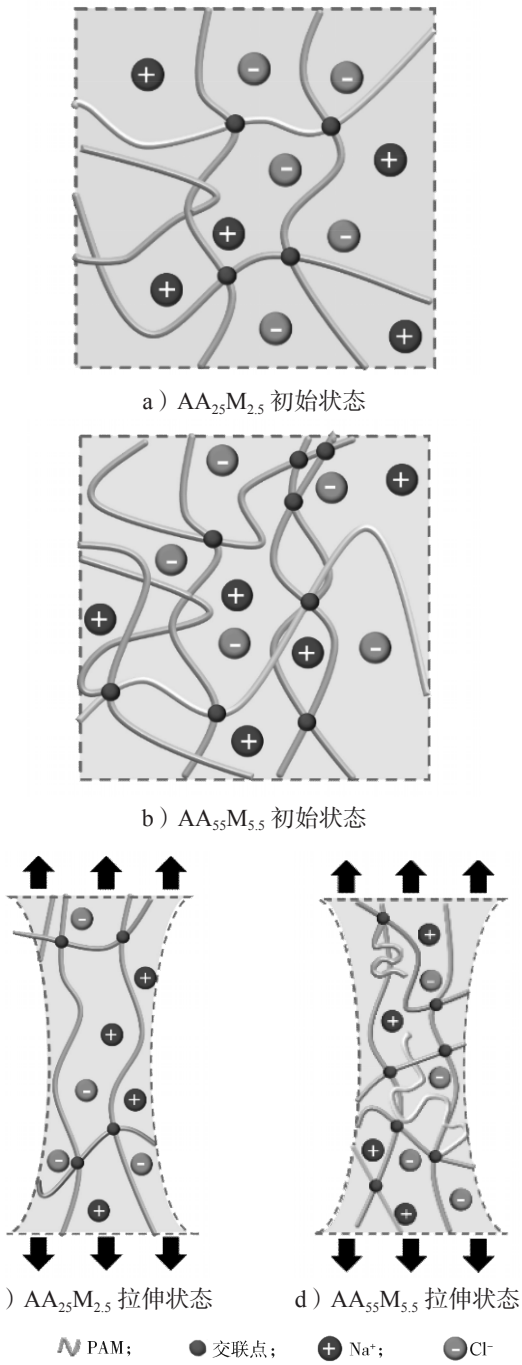


d）回复率

图 2　$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的机械性能

Fig. 2　The mechanical properties of $AA_{25}M_{2.5}$, $AA_{40}M_4$ and $AA_{55}M_{5.5}$ hydrogels

$AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶在不同状态下的网络结构示意图如图 3 所示。交联剂加入量较少，交联密度较低，聚合物分子链更容易产生相对滑移；但交联剂加入量较大时，交联密度随之上升，水凝胶骨架结构产生相对滑移较为困难。所以交联剂的加入量越多，水凝胶的拉伸性能下降，但是加载－卸载时的循环回复能力增强。



a）$AA_{25}M_{2.5}$ 初始状态

b）$AA_{55}M_{5.5}$ 初始状态

c）$AA_{25}M_{2.5}$ 拉伸状态　　d）$AA_{55}M_{5.5}$ 拉伸状态

图 3　$AA_{25}M_{2.5}$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶不同状态下的网络结构示意图

Fig. 3　The schematic diagram of the network structure of $AA_{25}M_{2.5}$ and $AA_{55}M_{5.5}$ hydrogels in different states

3.3　水凝胶的断裂性能

根据 Lake-Thomas 模型 [20]，聚合物裂纹面的扩展是因为穿过裂纹面的分子链被拉断，分子链中弹性能的释放贡献了材料的断裂韧性；而聚合物分子链离断裂面较远时，拉伸时不耗散能量。材料断裂韧性 Γ_0 的计算公式为

$$\Gamma_0=\left(\alpha l\sqrt{n}J\right)\Big/V\ ,$$

式中：α 为无量纲系数；l 为单体的长度；V 为单体的体积；n 为单体的个数；J 为单个分子所具有的能量。

断裂能是指样品在受到拉伸机给予的拉力作用时，裂缝扩展单位面积所需要的能量。水凝胶的断裂能可根据 R. S. Rivlin 等 [20-21] 的研究结果进行计算。

利用拉伸机在拉伸速度为 20 mm/min 对同一水凝胶的 2 个样品（30 mm × 10 mm × 2 mm）进行拉伸测试，如图 4 所示。其中一个样品用剪刀在 15 mm 处剪一个长 5 mm 的缺口（见图 4），另外一个样品不进行缺口处理。

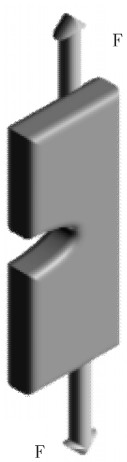


图 4　水凝胶拉伸断裂测试示意图

Fig. 4　Schematic of hydrogel fracture tensile test

对 2 个不同的样品进行拉伸性能测试，从而获得力－位移曲线，曲线与坐标轴围成图形的面积表示外力 $U(L)$ 所做的功。断裂韧性 Γ 的计算公式 [22] 为

$$\Gamma=U\left(L_c\right)\Big/\left(a_0\times b_0\right)\ ,\qquad (4)$$

式中：L_c 为将样品从原始位置拉伸至产生连续裂纹位置时的临界距离；

$U(L_c)$ 为未缺口处理样品的力－位移曲线在起始位置到临界距离下的积分面积；

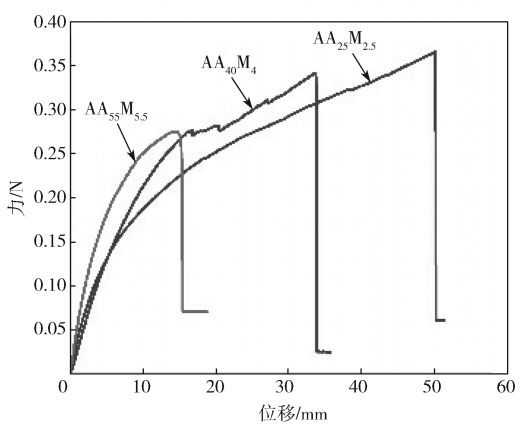
a_0、b_0 分别为样品的初始宽度和初始厚度。

$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的断裂性能结果如图 5 所示。

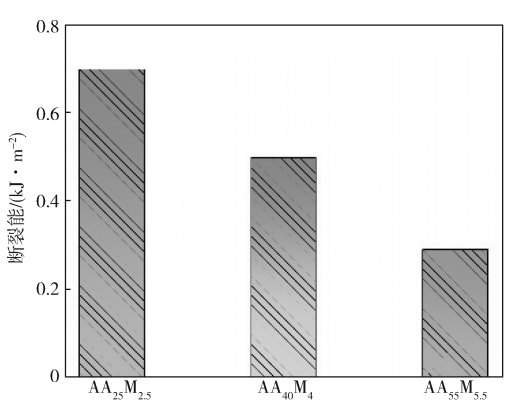
影响水凝胶断裂能的因素众多，包括聚合物网络的紧密程度和水凝胶的临界裂纹敏感尺寸 [23]。由图 5a 可知，缺口处理的 $AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶，产生连续裂纹的临界距离分别为 50, 33, 15

mm。$AA_{40}M_4$ 样品曲线产生波动的原因可能是：拉伸时缺口的扩展速度并不是一致的，这样会造成应力数值的起伏波动。由图 5b 可知，根据公式（4）计算得到的 $AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 缺口水凝胶的断裂能分别是 0.6985, 0.4986, 0.2930 kJ/m^2。

实验结果表明：交联剂含量的增加会导致水凝胶产生连续裂纹的临界距离减小，从而进一步导致水凝胶的断裂能减小。在水凝胶网络受到破坏时，$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶稀疏的网络结构会在一定程度上阻碍切口的过快生长，所以 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶产生的连续裂纹的临界距离和断裂能最大；而 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶紧密的网络结构使缺口的生长相对较快，所以 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶产生连续裂纹的临界距离和断裂能最小。



a）力－位移曲线



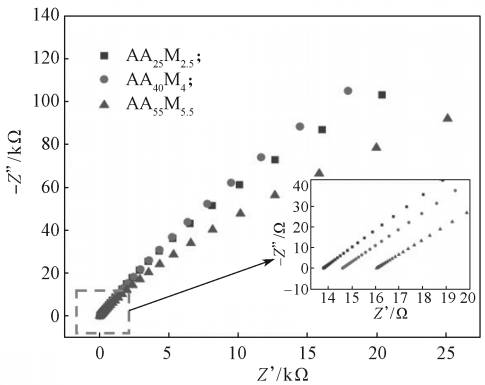
b）断裂能

图 5 $AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$、$AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的断裂性能

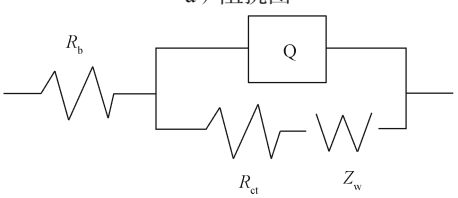
Fig. 5 The fracture properties of $AA_{25}M_{2.5}$, $AA_{40}M_4$, $AA_{55}M_{5.5}$ hydrogels

3.4 水凝胶的导电性能

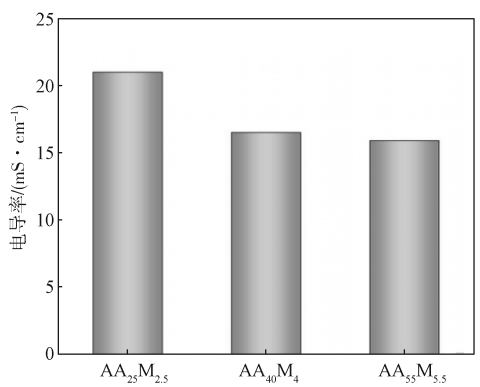
$AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的电导率测试相关结果如图 6 所示。



a）阻抗图



b）等效电路图



c）电导率

图 6 $AA_{25}M_{2.5}$、$AA_{40}M_4$ 和 $AA_{55}M_{5.5}$ 水凝胶的电导率测试相关结果

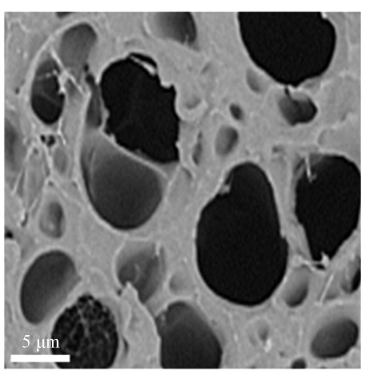
Fig. 6 The electrical conductivity results of the $AA_{25}M_{2.5}$, $AA_{40}M_4$, $AA_{55}M_{5.5}$ hydrogels

图 6a 是水凝胶的 Nyquist 阻抗图，纵坐标为 0 时所对应横坐标的值表示水凝胶的本征电阻 R_b；图 6b 为水凝胶的等效电路图，其中 R_b 为水凝胶的本征电阻，R_{ct} 为水凝胶与 Pt 电极的电荷转移电阻，Z_w 为瓦尔堡阻抗，Q 为常相位角元件。因为 R_{ct} 和 Z_w 都发生在水凝胶与 Pt 电极的接触面之间，而 R_b 主要作用于材料内部，所以 R_b 与 R_{ct}、Z_w 以图 6b 的形式呈现；另外，因为固体电极的弥散效应，即固体电极的电双层电容的频响特征与纯电容并不一致，有或大或小的偏差，所以用常相位角原件 Q 对其进行修正 [24]。

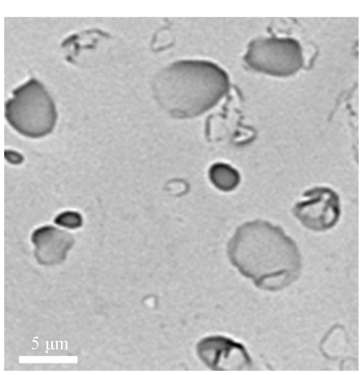
由 6c 可知，水凝胶的电导率随着交联剂含量的增加而降低，其中 $AA_{25}M_{2.5}$ 的电导率最高，达到 21 mS/cm。其原因可能是：交联剂含量较少时，水凝胶

的泡孔结构较大，聚合物分子链平均间距较小，导电粒子受聚合物网络的吸引作用更弱，从而电荷能够更高效地传输；交联剂含量较大时，水凝胶泡孔结构较小，聚合物分子链平均间距较大，导电粒子受聚合物网络的吸引作用更强，从而阻碍了导电粒子在水凝胶中的传输。

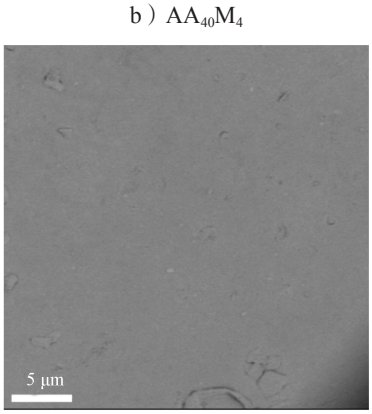
水凝胶表面形貌的 SEM 照片如图 7 所示。由图可以清楚地看出，随着交联剂含量的增加，水凝胶的泡孔尺寸进一步缩小。



a）$AA_{25}M_{2.5}$



b）$AA_{40}M_4$



c）$AA_{55}M_{5.5}$

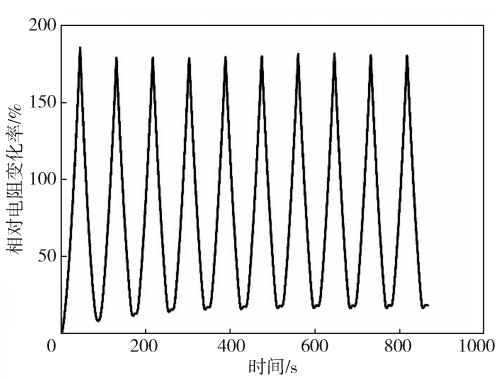
图 7　PAM 水凝胶的表面形貌

Fig. 7　Surface morphology of PAM hydrogels

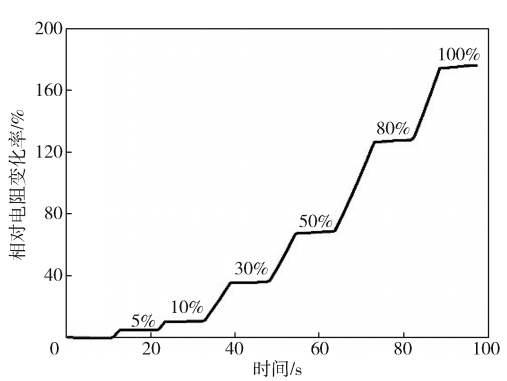
4　$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶在柔性应变传感器中的应用

4.1　$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶的传感性能分析

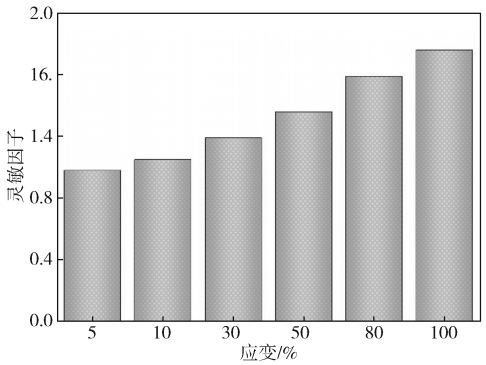
根据力学性能和电学性能的测试结果，$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶展现出较高的断裂伸长率以及优异的电导率。$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶在 100% 应变条件下的传感性能测试结果如图 8 所示。由图 8 可知，在 100% 应变条件下，$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶的相对电阻变化率有一定的可重复性。当水凝胶传感器被拉伸时，由于泊松比效应的存在，水凝胶趋向于在拉伸的横向方向上收缩。因此，水凝胶被拉伸时电阻增加的主要原因是，水凝胶在长度方向上的延伸和横截面积上的收缩等相关几何尺寸的改变；但在卸载过程中水凝胶的几何尺寸又重新恢复，所以相对电阻变化率呈现出可重复的状态[25]。$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶的相对电阻变化率，在应变保持不变的前提下同样能够产生稳定的信号输出，与此同时，灵敏度（GF）随着拉伸应变的增加而增加。以上结果表明，$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶可以在柔性应变传感器方面得到良好的应用。



a）循环曲线



b）阶梯曲线



c）灵敏度

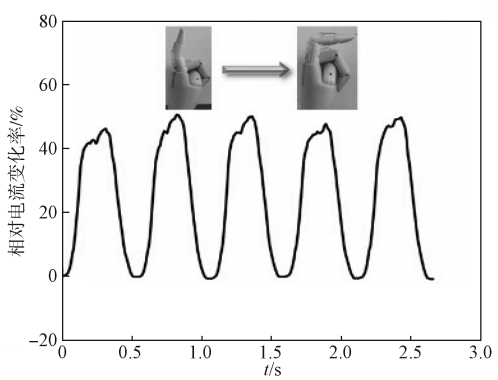
图 8 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶的传感性能测试结果

Fig. 8 The sensing performance result of $AA_{25}M_{2.5}$ hydrogel

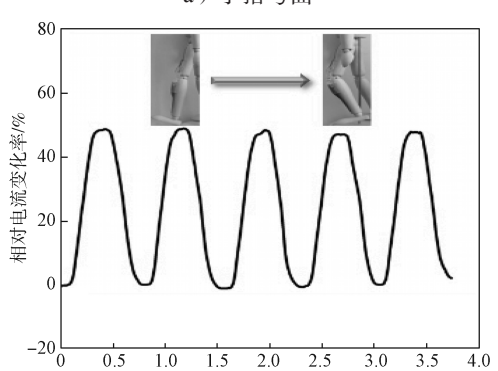
4.2 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶基应变传感器对人体运动的监测

将 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶基应变传感器分别安装在手指模型的关节和木偶模型的膝盖处，使用电化学工作站对手指弯曲和膝盖弯曲进行运动监测，保持每次测试时弯曲幅度一致，监测结果如图 9 所示。

由图 9a 可知，在手指弯曲过程中，水凝胶的长度延伸，横截面积缩小，电阻变大，从而导致电流信号的变化；而在手指由弯曲到伸直的过程中，水凝胶的长度和横截面积也逐渐恢复到初始状态，输出信号也同样回复到初始状态。



a）手指弯曲



b）膝盖弯曲

图 9 $AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶基应变传感器人体运动监测图

Fig. 9 The human motion detection on $AA_{25}M_{2.5}$ hydrogel based strain sensor

由图 9b 可知，在膝盖弯曲过程中，传感器监测到的电信号变化表现出优异的规律性，表明水凝胶基应变传感器的信号输出稳定且可重复。这为水凝胶基应变传感器运用于人体运动的监测提供了良好的理论依据。

5 结论

本文在固定 APS 与 MBAA 质量比为 10:1 的情况下，改变 MBAA 的加入量，研究了交联剂 MBAA 加入量的变化对水凝胶综合性能的影响，可以得出如下结论：

1）断裂伸长率、断裂能和电导率都随着 MBAA 含量的增加而下降；

2）水凝胶的拉伸回复性能随着 MBAA 含量的增加而提高；

3）$AA_{25}M_{2.5}$ 水凝胶基应变传感器，具有稳定且可重复的信号输出和优异的灵敏度（GF=1.76，ε=100%），能够实现对手指弯曲和膝盖弯曲的稳定监测。

因此，通过调整交联剂的添加量，可实现对水凝胶网络结构以及相关性能的有效调控，并且制备的水凝胶基应变传感器在柔性可穿戴电子、智能医疗和运动损伤监测等领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] 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.

[2] MANDAL A，CLEGG J R，ANSELMO A C，et al. Hydrogels in the Clinic[J]. Bioengineering & Translational Medicine，2020，5(2)：e10158.

[3] SHI H S，GONG C Y，ZHANG H L，et al. Novel Vaccine Adjuvant LPS-Hydrogel for Truncated Basic Fibroblast Growth Factor to Induce Antitumor Immunity[J]. Carbohydrate Polymers，2012，89(4)：1101-1109.

[4] YAO X，LIU J J，YANG C H，et al. Hydrogel Paint[J]. Advanced Materials，2019，31(39)：e1903062.

[5] SHAO J D，RUAN C S，XIE H H，et al. Photochemical Activity of Black Phosphorus for Near-Infrared Light Controlled in Situ Biomineralization[J]. Advanced Science，2020，7(14)：2000439.

[6] BANERJEE H，REN H L. Optimizing Double-Network Hydrogel for Biomedical Soft Robots[J]. Soft Robotics，2017，4(3)：191−201.

[7] LEE K H，ZHANG Y Z，KIM H，et al. Muscle Fatigue Sensor Based on $Ti_3C_2T_x$ MXene Hydrogel[J]. Small Methods，2021，5(12)：e2100819.

[8] ADEWUNMI A A，ISMAIL S，SULTAN A S. Carbon Nanotubes (CNTS) Nanocomposite Hydrogels Developed for Various Applications: A Critical Review[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials，2016，26(4)：717−737.

[9] PENG S J，JIANG X Z，XIANG X T，et al. High-Performance and Flexible Solid-State Supercapacitors Based on High Toughness and Thermoplastic Poly(Vinyl Alcohol)/NaCl/Glycerol Supramolecular Gel Polymer Electrolyte[J]. Electrochimica Acta，2019，324：134874.

[10] LIU J Y，ZHOU P，SHEN Z H，et al. Three-Dimensionally Scaffolded Hydrogel@Sulfur Composite as a Binder-Free Polysulfides-Adsorptive Cathode for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries[J]. Energy Technology，2019，7(5)：1801158.

[11] CHEN K，WANG F，HU Y P，et al. Highly Stretchable, Sensitive, and Durable Ag/Tannic Acid@Graphene Oxide-Composite Hydrogel for Wearable Strain Sensors[J]. ACS Applied Polymer Materials，2022，4(3)：2036−2046.

[12] ZHANG Z Y，LIN T R，LI S X，et al. Polyacrylamide/Copper-Alginate Double Network Hydrogel Electrolyte with Excellent Mechanical Properties and Strain-Sensitivity[J]. Macromolecular Bioscience，2022，22(2)：2100361.

[13] SENNAKESAVAN G，MOSTAKHDEMIN M，DKHAR L K，et al. Acrylic Acid/Acrylamide Based Hydrogels and Its Properties: A Review[J]. Polymer Degradation and Stability，2020，180：109308.

[14] ZHOU X，XIE X M，MA X T，et al. Highly Stretchable and Adhesive Poly(N, N-Dimethylacrylamide)/Laponite Nanocomposite Hydrogels for Wearable Sensor Devices[J]. ChemistrySelect，2022，7(27)：e202201724.

[15] 丁晶晶，剧 芳，刘春华，等 . 高强度银纳米线 / 聚丙烯酰胺复合水凝胶的制备及导电性能研究 [J]. 高分子学报，2022，53(8)：942−951.
DING Jingjing，JU Fang，LIU Chunhua，et al. High Strength AgNWs/PAm Composite Hydrogels: Synthesis and Conductivity Study[J]. Acta Polymerica Sinica，2022，53(8)：942−951.

[16] KIM J，ZHANG G G，SHI M，et al. Fracture, Fatigue, and Friction of Polymers in Which Entanglements Greatly Outnumber Cross-Links[J]. Science，2021，374(6564)：212−216.

[17] 赵文广，安胜利 . MgO 掺杂对 CeO_2-ZrO_2 材料阻抗特性的影响 [J]. 包头钢铁学院学报，2004，23(2)：113−117.
ZHAO Wenguang，AN Shengli. Impedance Characterization of ZrO_2 Materials Doped with MgO and CeO_2[J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology，2004，23(2)：113−117.

[18] 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.

[19] SUN H L，ZHOU K K，YU Y F，et al. Highly Stretchable, Transparent, and Bio-Friendly Strain Sensor Based on Self-Recovery Ionic-Covalent Hydrogels for Human Motion Monitoring[J]. Macromolecular Materials and Engineering，2019，304(10)：1900227.

[20] RIVLIN R S，THOMAS A G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing[J]. Journal of Polymer Science，1953，10(3)：291−318.

[21] SUN J Y，ZHAO X H，ILLEPERUMA W R K，et al. Highly Stretchable and Tough Hydrogels[J]. Nature，2012，489(7414)：133−136.

[22] MO F N，WANG Z F，JIANG R J，et al. Energy-Dissipative Dual-Crosslinked Hydrogels for Dynamically Super-Tough Sensors[J]. Science China Materials，2021，64(11)：2764−2776.

[23] YANG C H，YIN T H，SUO Z G. Polyacrylamide Hydrogels. I. Network Imperfection[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids，2019，131：43−55.

[24] DI TURO F，MATRICARDI P，DI MEO C，et al. PVA Hydrogel as Polymer Electrolyte for Electrochemical Impedance Analysis on Archaeological Metals[J]. Journal of Cultural Heritage，2019，37：113−120.

[25] 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.
XIE Zhihui，MA Zhenping，XIA Zhike，et al. Fabrication of a Freezing-Tolerant and Stretchable Composite Organohydrogel for Flexible Strain Sensors[J]. Packaging Journal，2021，13(6)：73-80.

（责任编辑：邓光辉）

Effects of Cross-Linker Content on Microstructure and Mechanical Properties of Conductive Hydrogels

ZOU Jian，CHEN Zhuo，WANG Shengji，JIN Tao，YI Tianhao，YANG Xiaoyu，JING Xin
（College of Packaging and Materials Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China）

Abstract：PAM conductive hydrogels were prepared by free radical polymerization using acrylamide (AM) as the main material, MBAA as cross-linker and NaCl as conductive component. The effects of crosslinker content on mechanical and conductivity properties of the hydrogel network were investigated in detail. The mechanical properties and electrical conductivity were studied by universal tensile machine, and electrochemical workstation respectively. It was found that with the increase of MBAA, the elongation at break and conductivity of the hydrogels was decreased as a result, while recovery performance was improved. When being assembled as flexible sensors, the prepared hydrogel displayed good sensing capacity with a gauge factor of 1.76 at a strain of 100%. Furthermore, the sensors were able to successfully detect the human motions such as finger bending and knee movements, which demonstrates that the conductive hydrogel holds great potential in human healthcare applications.

Keywords：hydrogel；cross-linker；mechanical property；electrical conductivity；sensing property