

高黏附水凝胶的制备及其在传感领域的应用

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.1012

肖 丹 汤 力 汤建新

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

摘 要: 针对传统水凝胶作为柔性应变传感器应用时过分依赖黏合剂而导致信号检测不精确等问题, 制备了一种高黏附性的聚丙烯酸 /2- 丙烯酸胺-2- 甲基丙磺酸 / 甲基丙烯酸羟乙酯 (p(AA-AMPS-HEMA)) 水凝胶, 并应用于柔性应变传感器。研究表明, 该水凝胶不仅展现了卓越的力学性能 (拉伸应力为 195.02 kPa, 拉伸应变为 1193.55%) 和出色的黏附力 (对猪皮黏附强度可达 38.94 kPa), 还具备稳定灵敏的传感特性。进一步将其组装应用于柔性应变传感器, 该传感器能够准确捕捉并监测到手指弯曲、手腕活动以及膝盖弯曲等人体多项运动。该水凝胶在智能传感领域展现出较好的应用前景。

关键词: 水凝胶; 黏附性; 柔性应变传感器

中图分类号: TQ427.2⁺6; TP212.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)01-0094-12

引文格式: 肖 丹, 汤 力, 汤建新. 高黏附水凝胶的制备及其在传感领域的应用 [J]. 包装学报, 2025, 17(1): 94-105.

1 研究背景

在传感器技术领域, 导电水凝胶^[1]因其独特的柔性和导电性而被视为理想的候选材料, 尤其适用于监测人体运动^[1-2]。这些水凝胶在设计时旨在捕捉最微小的人体运动, 要求它们能够与皮肤或其他可能发生形变的表面形成紧密、无缝接触。这种共形接触^[3]对确保传感器能精确捕捉到动态变化至关重要, 尤其是微小的肌肉抽搐^[4]。然而, 传统水凝胶因缺乏自黏性, 常需用胶带或黏合剂固定, 这可能导致黏附不牢、信号质量下降, 并可能引起皮肤刺激或过敏, 影响佩戴体验。长期依赖黏合剂也可能引起耐用性问题, 如黏性随时间降低, 导致传感器移位或脱落, 以及频繁黏附和撕离可能损伤皮肤, 影响皮肤健康, 减少设备寿命。

为应对上述挑战, 并提升水凝胶的黏附性能, 研究人员已经探索了一些可行的方法。例如, 从自然界中一些具有卓越黏附能力的生物 (如贻贝^[5-6]、藤壶^[7-8]) 中汲取灵感, 开发具有自黏附特性的导电水凝胶。Chen B. Y. 等^[9]开发的聚 (乙烯亚胺) / 聚 (丙烯酸) - 多巴胺聚电解质水凝胶, 其剪切强度和剥离强度是商业纤维蛋白凝胶的 10 倍以上。Fan H. L. 等^[10]受藤壶水泥蛋白启发, 合成含芳香族成分阳离子和芳香族单体的水凝胶。其展现出优异的力学性能, 在水环境中可实现高强度黏附, 并具有可逆黏合性。这些自黏附水凝胶的黏附机制通常基于一系列复杂的相互作用, 包括氢键^[11-12]、静电相互作用^[13-14]、金属离子配位^[15]以及范德华力^[16]等。这些作用的结合不仅极大地提升了水凝胶与基材表面的黏附强度, 而且显著增强了水凝胶的力学性能, 同时仍能使其保

收稿日期: 2024-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51774128); 湖南省自然科学基金 - 株洲联合基金资助项目 (2023JJ50184, 2018JJ4009)

作者简介: 肖 丹, 女, 硕士生, 主要研究方向为高黏附导电水凝胶柔性传感器, E-mail: 19158718161@163.com

通信作者: 汤建新, 男, 教授, 主要从事生物医用材料、生物芯片与传感器件研究, E-mail: jxtang0733@163.com

持优异的传感性能^[17]。

受他人研究启示, 本研究采用一锅法将丙烯酸 (acrylic acid, AA)、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸 (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS)、甲基丙烯酸羟乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 共聚, 设计了一种分子内、分子间均可形成氢键作用的 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶, 以拓展水凝胶在传感器方面的应用。

2 实验部分

2.1 主要原材料与仪器设备

1) 原材料。丙烯酸, 纯度为 99%, 色谱级; 2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸, 纯度为 98%; 甲基丙烯酸羟乙酯, 纯度为 96%; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylenebisacrylamide, MBA), 纯度为 99%, 分析纯; 均为阿拉丁试剂有限公司生产。过硫酸钾

(potassium persulfate, KPS), 纯度为 98%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

2) 仪器设备。电子天平, FA1004 型, 力辰科技制造有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101-0BS 型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 数显智能控温磁力搅拌器, SZCL-3B 型, 巩义市予华仪器有限责任公司; 电子万能试验机, AGS-X 型, 日本岛津公司; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司。

2.2 水凝胶的制备

将 4 mL 的 AA 加入 5 mL 去离子水中, 随后根据表 1 所列的配方, 加入 AMPS 和 HEMA, 在室温下搅拌 10 min, 确保各组充分溶解且分布均匀。然后向溶液中精确加入 0.0015 g 交联剂 MBA 和 0.005 g 引发剂 KPS, 在彻底混合均匀后, 迅速将溶液倒入 80 mm × 80 mm × 1 mm 的模具中, 在 60 °C 下热引发聚合反应 3 h, 制得 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶样品。

表 1 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的原料配比

Table 1 Raw material ratios of A p(AA-AMPS-HEMA) hydrogels

水凝胶编号	AA 质量 /g	AMPS 质量 /g	HEMA 质量 /g	MBA 质量 /g	KPS 质量 /g	H ₂ O 体积 /mL
HEMA _{1.0} /AMPS _{0.15}	4	0.15	1.0	0.0015	0.005	5
HEMA _{1.0} /AMPS _{0.20}	4	0.20	1.0	0.0015	0.005	5
HEMA _{1.0} /AMPS _{0.25}	4	0.25	1.0	0.0015	0.005	5
HEMA _{1.0} /AMPS _{0.30}	4	0.30	1.0	0.0015	0.005	5
HEMA _{0.5} /AMPS _{0.20}	4	0.20	0.5	0.0015	0.005	5
HEMA _{1.5} /AMPS _{0.20}	4	0.20	1.5	0.0015	0.005	5
HEMA _{2.0} /AMPS _{0.20}	4	0.20	2.0	0.0015	0.005	5

2.3 测试与表征

2.3.1 力学性能测试

将尺寸为 1 mm × 4 mm × 17 mm 的水凝胶样品置于万能试验机上, 在室温环境下以 100 mm/min 的拉伸速度测试样品的力学性能, 并记录拉伸强度和断裂伸长率, 每组样品平行测试 3 次。

拉伸应力 (σ) 计算式为

$$\sigma = \frac{F}{A_0},$$

式中: F 为载荷力, N; A_0 为原始横截面积, m²。

拉伸应变 (ε) 计算式为

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0},$$

式中: Δl 为拉伸长度, m; l_0 为原始长度, m。

通过计算 5%~10% 应变区域的应力-应变曲线斜率获得弹性模量。

2.3.2 自恢复与抗疲劳性能测试

1) 加载-卸载循环测试。将尺寸为 1 mm × 4 mm × 17 mm 的水凝胶样品置于万能试验机上, 以 100 mm/min 的拉伸速率对其进行加载-卸载循环测试。当试样拉伸到预设应变, 试样再以相同的速率恢复到原始标距, 即可得到水凝胶的加载-卸载曲线。耗散能 (U_{hys}) 计算式为

$$U_{\text{hys}} = \int_0^{\varepsilon_x} (\sigma_{\text{load}} - \sigma_{\text{unload}}) d\varepsilon,$$

式中: ε_x 为预设应变; σ_{load} 、 σ_{unload} 分别为加载和卸载过程中的应力。

2) 自恢复性能测试。将 1 mm × 4 mm × 17 mm 的水凝胶样品置于万能试验机上, 以 100 mm/min 的拉伸/恢复速率对其进行有间隔时间的加载-卸载循环测试。两次加载-卸载的间隔时间为水凝胶的休息时间。根据加载-卸载曲线计算水凝胶的耗散能

和峰值应力。水凝胶的自恢复效率可根据第 2 次加载-卸载曲线计算得到的耗散能和峰值应力,与第 1 次加载-卸载曲线计算得到的耗散能和峰值应力的比值进行评估。

3) 抗疲劳性能测试。将 $1\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 17\text{ mm}$ 的水凝胶样品置于万能试验机上,以 100 mm/min 的拉伸/恢复速率对其进行有间隔时间的连续加载-卸载循环。根据加载-卸载曲线计算水凝胶的耗散能和峰值应力。水凝胶的抗疲劳性能可根据第 n 次加载-卸载曲线计算得到的耗散能和峰值应力,与第 1 次加载-卸载曲线计算得到的耗散能和峰值应力的比值进行评估。

2.3.3 黏附性能测试

将水凝胶样品切成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的小块,夹在两个相同的基材之间进行搭剪试验。室温下采用万能试验机以 100 mm/min 的拉伸速度进行测试,每组样品平行测试 3 次。黏附强度 (P) 计算式为

$$P = \frac{F_{\max}}{S},$$

式中: F_{\max} 为最大拉伸力, N; S 为试样的横截面积, m^2 。

2.3.4 导电性能测试

在电化学工作站上用交流阻抗法测定水凝胶试样的电阻。试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 测量频率范围为 0.1 Hz 至 1000 kHz , 开路电位阻抗幅

值为 5 mV 。每组样品平行测试 3 次。电导率 (k) 计算式为

$$k = \frac{l}{RS},$$

式中: l 为试样长度, m; R 为水凝胶电阻, Ω 。

2.3.5 传感性能测试

将尺寸为 $1\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 17\text{ mm}$ 的水凝胶样品置于万能试验机上,在室温环境下以 100 mm/min 的速率拉伸,并用电化学工作站协同测试水凝胶在拉伸过程中的传感性能。在人体的手指、手腕和手肘等部位粘附水凝胶柔性应变传感器,使用电化学工作站记录运动过程中的电阻值,进而计算灵敏度因子 (f_g), 即

$$f_g = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon}.$$

式中: ΔR 为动态拉伸过程中电阻的变化, Ω ; R_0 为水凝胶传感器处于原始长度时的电阻, Ω 。

3 结果与讨论

3.1 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶制备原理

采用一锅法成功合成了 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶,其原理如图 1 所示。在合成过程中, AA、AMPS 以及 HEMA 的碳碳双键发生断裂,并通过共聚反应构建了水凝胶的三维网络结构。在这一网络结构中,大量存在的羧基、羟基和磺酸基团在与基材接触时能够形成稳定的氢键,使得水凝胶具备了优异的力学性能和强大的黏附能力。此外,水凝胶中丰富

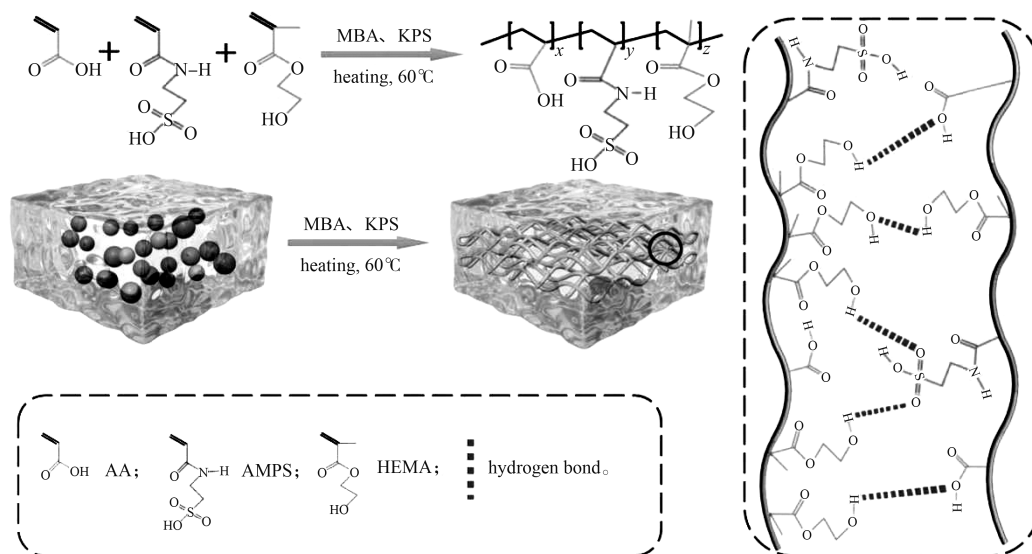


图 1 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶制备原理示意图

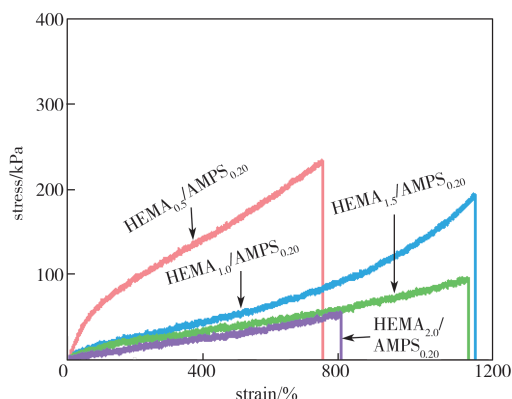
Fig. 1 Schematic diagram of hydrogel preparation based on p(AA-AMPS-HEMA)

的游离氢离子为其赋予了卓越的导电性能。氢键作为一种具有动态可逆特性的物理键, 在遭到破坏后可再次自发形成。因此, 基于多氢键的 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶同时也具有良好的自恢复性能, 这种自恢复能力增强了材料的耐用性。

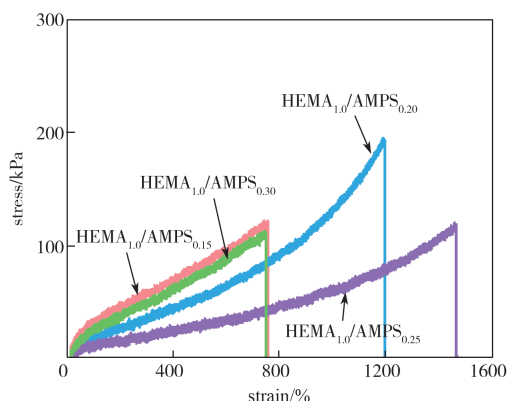
3.2 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的力学性能

3.2.1 HEMA 和 AMPS 不同含量对水凝胶力学性能的影响

HEMA 和 AMPS 不同含量对 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶力学性能的影响如图 2~3 所示。



a) HEMA 含量不同

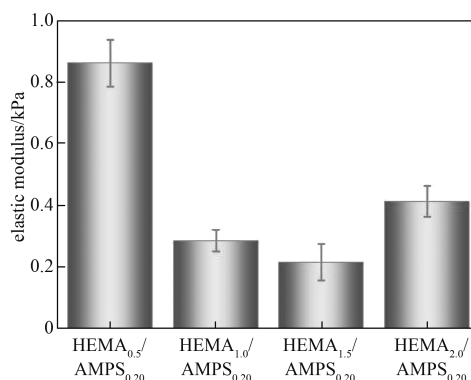


b) AMPS 含量不同

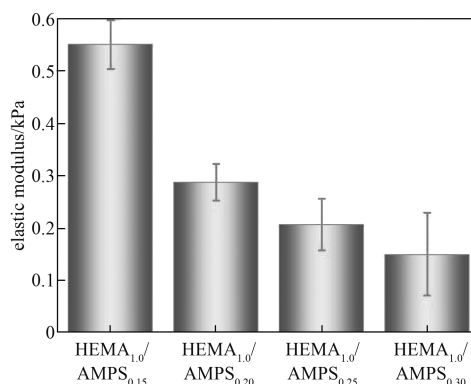
图 2 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶拉伸应力-应变曲线

Fig. 2 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel tensile stress-strain curves

由图 2 可知, 当 HEMA 含量从 0.5 g 增至 2.0 g 时, 水凝胶的拉伸应力逐渐减小, 而拉伸应变则呈先增大后减小的趋势; 当 AMPS 含量从 0.15 g 增至 0.30 g 时, 水凝胶的拉伸应力和应变均呈先增大后减小的趋势。产生这种现象的原因是, 水凝胶中各组分含量的增加, 有助于提升交联密度, 从而增强水凝胶力学性能; 然而, 当交联密度达到临界值后, 若继续增加, 将导致水凝胶过度交联, 反而引起性能下降。



a) HEMA 含量不同



b) AMPS 含量不同

图 3 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的弹性模量

Fig. 3 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel modulus of elasticity

由图 3 可知, 当 AMPS 含量从 0.15 g 逐步增加至 0.30 g 时, 水凝胶的弹性模量逐渐减小。柔性传感器需要水凝胶具有小的弹性模量。

综合来看, 当 HEMA 含量为 1.0 g, AMPS 含量为 0.20 g 时, 该水凝胶具有最为合适的力学性能。此时, 拉伸应力为 195.02 kPa, 拉伸应变为 1193.55%, 弹性模量为 0.29 kPa。因此, 选用该组分含量水凝胶进行接下来的实验。

3.2.2 水凝胶力学性能直观展示

为了直观展示 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的力学性能, 如图 4 所示, 将质量为 100 g 的砝码悬挂在水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 上。实验结果表明, 在负载下, 水凝胶未发生断裂, 这一现象直接证明了其出色的力学承受能力。

为了测试 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的柔韧性, 如图 5 所示, 对水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 进行扭曲、打结以及拉伸至原长度数倍的一系列实验。在整个过程中, 水凝胶展示出了极高的柔韧性, 并未在任何操作下发生断裂。这些测试结果综合表明, p(AA-

AMPS-HEMA) 水凝胶不仅具有出色的力学强度, 还具备卓越的柔韧性, 这些特性使其在高要求的柔性电子设备和应变传感器等领域具有潜在的应用优势。



图 4 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶提起 100 g 砝码示意图
Fig. 4 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel lifting

a) 100 g weight



a) 水凝胶扭曲



b) 水凝胶扭曲后拉长



c) 水凝胶打结



d) 水凝胶打结后拉长

图 5 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶扭曲及打结拉伸图

Fig. 5 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel twisted and knotted stretch figure

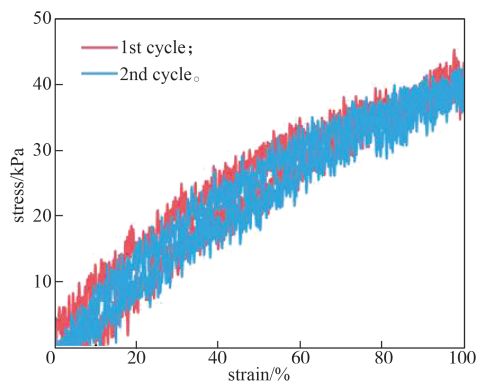
3.3 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的自恢复性能

水凝胶的自恢复性对提升柔性传感器的耐用性和稳定性至关重要。氢键作为一种可逆的物理交联方式, 可以在破坏后发生重建。p(AA-AMPS-HEMA)

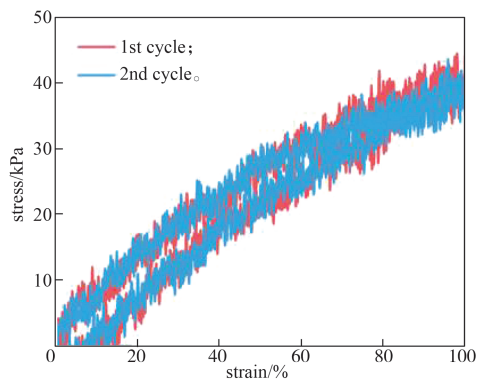
水凝胶利用氢键的可逆性实现自我修复, 增强了传感器的长期应用潜力。

在室温环境下, 对 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 ($\text{HEMA}_{1.0}/\text{AMPS}_{0.20}$), 在 100% 应变下分别进行休息 0, 30, 60 s 两次加载 - 卸载循环测试, 以此来评估 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的自恢复性能, 结果如图 6 所示。

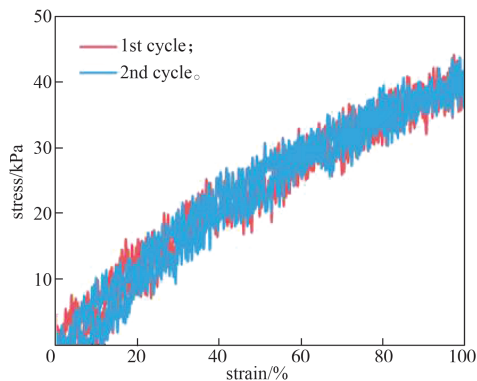
由图 6 可知, 随着休息时间的延长, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的耗散能和峰值应力恢复效率呈上升趋势。特别是当休息时间达到 60 s 时, 水凝胶的耗散能和峰值应力的恢复效率分别达到了



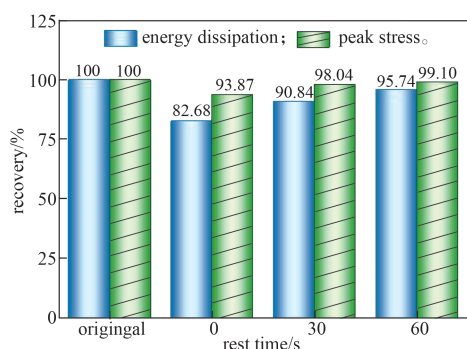
a) 休息 0 s



b) 休息 30 s



c) 休息 60 s



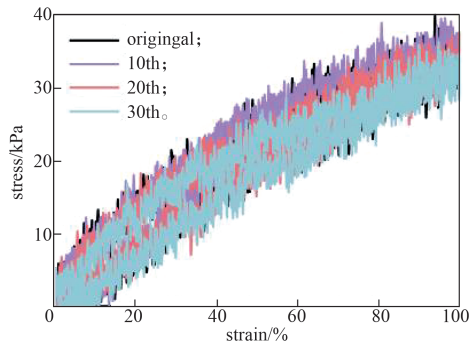
d) 能量耗散及峰值应力

图 6 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶自恢复性测试结果

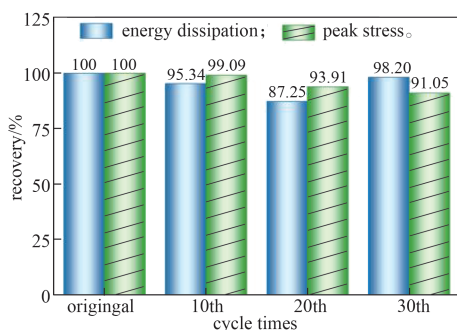
Fig. 6 Results of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel self-recovery test

95.74% 和 99.10%, 接近其原始状态。这一结果表明, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶拥有出色的快速自恢复能力, 因而具有较好的抗疲劳特性。

基于 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶优异的自恢复性, 再对水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 进行固定 100% 应变的连续 30 次加载-卸载循环测试, 研究其抗疲劳性能, 结果如图 7 所示。



a) 30 次加载-卸载循环



b) 能量耗散及峰值应力

图 7 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶抗疲劳性测试结果

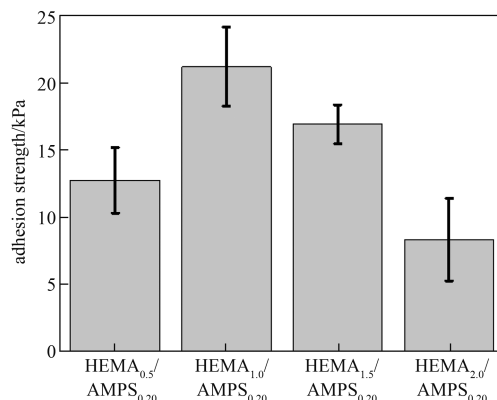
Fig. 7 Fatigue resistance test results of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel

由图 7 可知, 在 30 次循环过程中, 水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 的加载-卸载曲线几乎重叠; 且 30 次加载-卸载循环后, 耗散能和峰值应力的恢复效率仍为 98.20% 和 91.05%。这表明, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的物理交联结构中存在均匀且可逆的氢键交联网络, 该网络能够在多次循环使用中保持良好的稳定性, 即使在较大的拉伸应变下, 水凝胶也都具有较高的回弹性。出色的抗疲劳性能使其在应变传感器领域具有良好的应用前景。

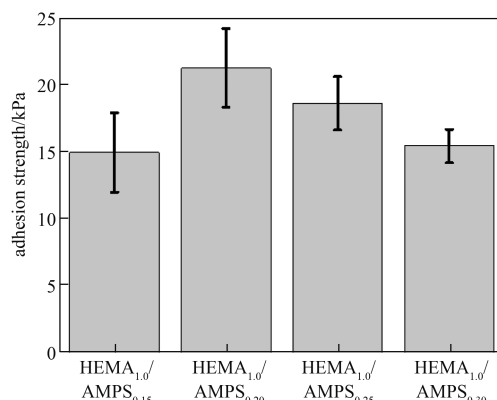
3.4 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的黏附性能

3.4.1 HEMA 和 AMPS 不同含量对水凝胶黏附性能的影响

HEMA 和 AMPS 含量不同的 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对玻璃的黏附性能如图 8 所示。由图 8 可知, 当 HEMA 含量为 1.0 g、AMPS 含量为 0.20 g 时, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 对玻璃的黏附性能最好, 黏附强度最高可达 21.24 kPa。



a) HEMA 含量不同



b) AMPS 含量不同

图 8 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对玻璃的黏附强度

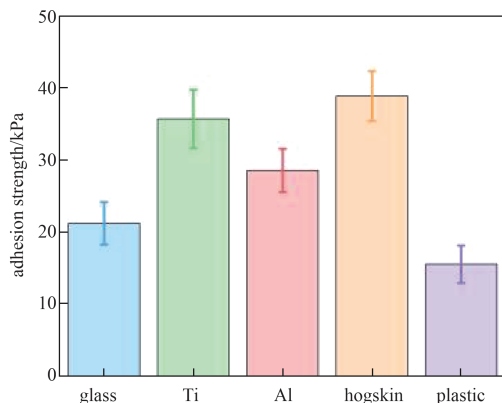
Fig. 8 Adhesion strength of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel to glass

采用 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 (HEMA_{1.0}/

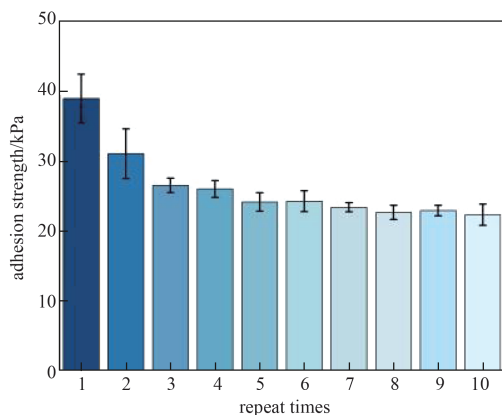
AMPS_{0.20}) 分别对玻璃、钛、铝、猪皮和塑料进行黏附测试, 结果如图 9a 所示。

由图 9a 可知, 水凝胶在各种亲水性基材上展现出显著的黏附特性, 黏附强度分别为 21.24, 35.75, 28.58, 38.94, 15.55 kPa。

采用 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 在猪皮上进行连续 10 次重复剥离测试, 结果如图 9b 所示。



a) 不同基材



b) 在猪皮上重复剥离 10 次

图 9 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的黏附强度

Fig. 9 Adhesion strength of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel

由图 9b 可知, 水凝胶在第二次剥离时其黏附强度由 38.94 kPa 降到了 31.05 kPa; 而在随后的 8 次重复测试中, 黏附强度基本上保持在 25.00 kPa 左右。这一结果充分证明了 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对皮肤具有相当出色的可重复黏性, 这种良好的可重复黏性能确保该水凝胶传感器在长时间使用和频繁活动中稳定地附着于皮肤, 准确地收集和传输生理数据。

3.4.2 水凝胶的黏附机理

p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对不同基材的黏附

机理如图 10 所示。p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶富含大量的羟基, 与各种基材粘附时, 能够与基材表面形成氢键, 从而实现黏附的效果。当 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶与金属基材接触时, 会在接触界面之间形成离子配位键, 进而增强水凝胶与金属基材的黏附强度。在 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶与皮肤粘附时, 水凝胶的羟基能够与蛋白质的羟基、氨基形成强氢键, 使得黏附性能得以增强。

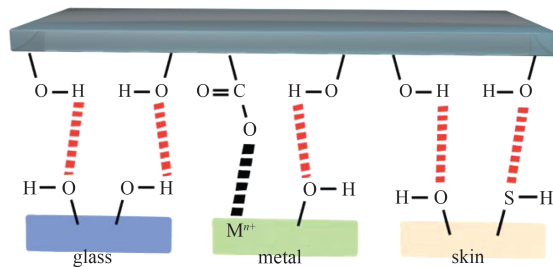


图 10 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的黏附机理

Fig. 10 Adhesion mechanism of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel

3.4.3 水凝胶黏附性能直观展示

p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶内富含羧基和羟基, 因而对多种基材展现出优异的黏附性能。图 11 所示为 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 对玻璃、塑料、金属、陶瓷、硅胶以及皮肤等不同表面的黏附效果。图 11 表明水凝胶的黏附效果优异, 这证明了其具有广泛的适用性和适应性。

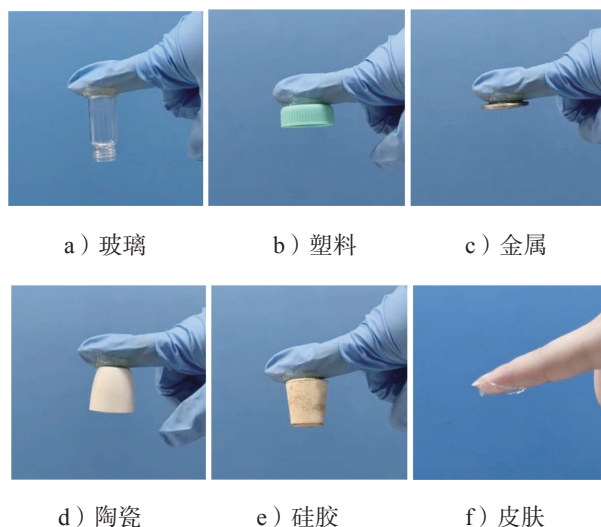


图 11 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对不同基材的黏附效果图

Fig. 11 Adhesion effect of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel to different substrates

如图 12 所示, $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶 ($\text{HEMA}_{1.0}/\text{AMPS}_{0.20}$) 仅仅通过黏附在手指上, 就能够实现高达 440% 的拉伸应变, 并且在此过程中不会发生断裂的现象。



a) 拉伸前



b) 拉伸后

图 12 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶黏附手指的拉伸效果图

Fig. 12 Stretching effect of $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ hydrogel adhesive finger

如图 13 所示, $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶 ($\text{HEMA}_{1.0}/\text{AMPS}_{0.20}$) 与砝码之间的黏合可以很强烈地抵抗剪切应力, 能够凭借其强大的黏附力成功提起重达到 500 g 的砝码。



图 13 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶黏附 500 g 的砝码

Fig. 13 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ hydrogel adhesive weight of 500 g

上述多种测试结果表明, $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶具有极为出色的黏附特性。

3.5 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶的导电性能

水凝胶的导电性能是其进行传感的基础。如图 14 所示, 当 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶 ($\text{HEMA}_{1.0}/\text{AMPS}_{0.20}$) 与 LED 灯闭合连接时, LED 灯成功点亮, 证明了其具有导电性。

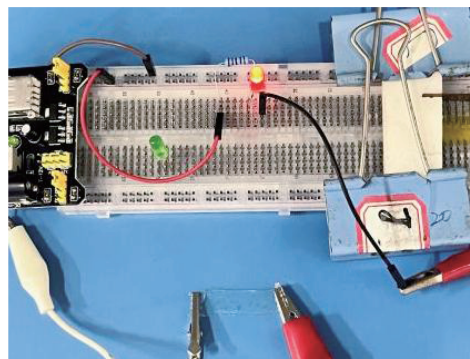
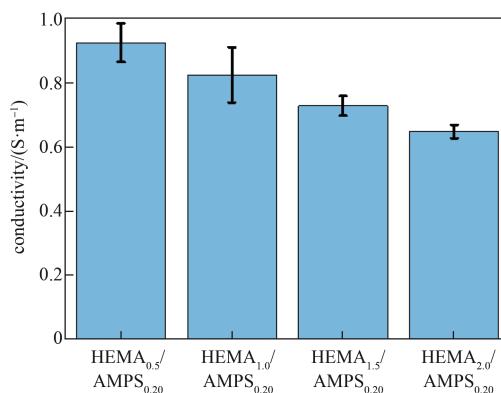


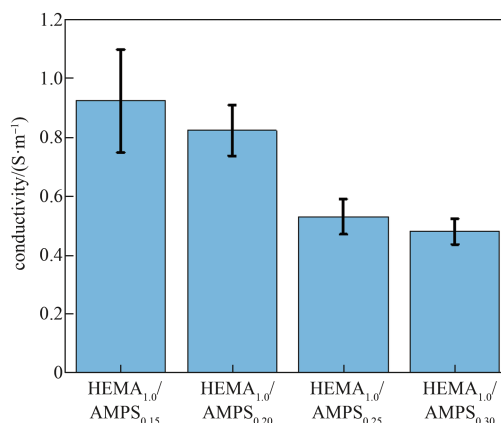
图 14 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶导电使 LED 灯泡变亮

Fig. 14 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ hydrogel conductive LED bulb light

为了探究 HEMA 和 AMPS 不同含量对 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶导电性能的影响, 进一步测试了 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶的电导率, 结果如图 15 所示。



a) HEMA 含量不同



b) AMPS 含量不同

图 15 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ 水凝胶的电导率

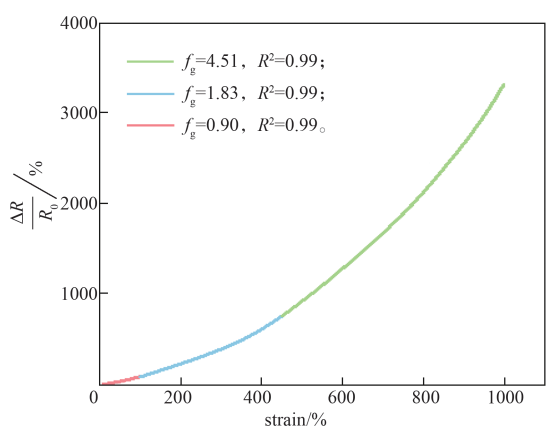
Fig. 15 $p(\text{AA-AMPS-HEMA})$ hydrogel conductivity

由 15 图可知, 随着 HEMA 和 AMPS 含量的增加, 水凝胶的电导率呈现下降趋势。这是由于 HEMA 和

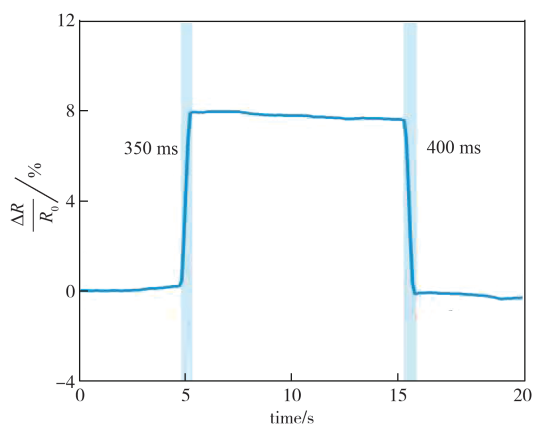
AMPS 含量的增加, 水凝胶的交联密度提高, 导致水凝胶内部可自由移动的离子数量减少。当 HEMA 含量为 1.0 g, AMPS 含量为 0.20 g 时, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶 (HEMA_{1.0}/AMPS_{0.20}) 的电导率较高, 为 0.82 S/m, 因此将其制成 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器, 进行接下来的测试。

3.6 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器的传感性能

p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的传感机制, 可归因于水凝胶的物理变形改变了基质内部的电子传输路径, 从而导致了电阻的变化。对 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器的灵敏度和瞬时响应速度进行测试, 结果如图 16 所示。



a) 灵敏度



b) 瞬时响应速度

图 16 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器灵敏度及瞬时响应速度

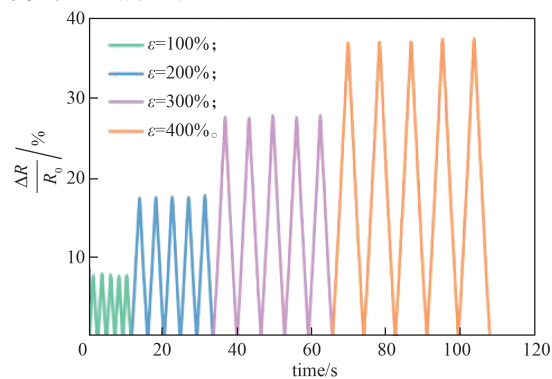
Fig. 16 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel strain sensor sensitivity and the transient response speed

由图 16a 可知, 将 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器拉伸至 1000% 应变时, 其相对电阻随应

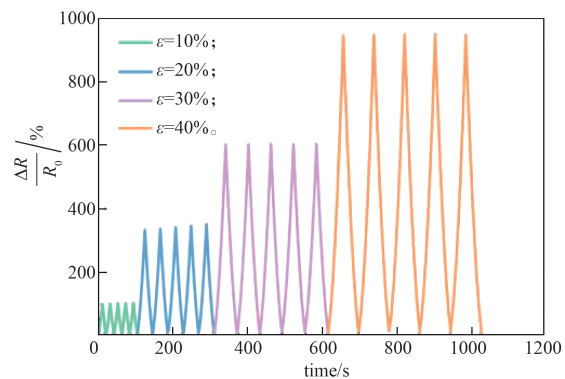
变的增加而显著变化。在 0~100% 的应变范围内, 水凝胶灵敏度因子 (f_g) 为 0.90; 在 100%~450% 的应变范围内, f_g 上升至 1.83; 而在 450%~1000% 的高应变范围内, f_g 更是达到了 4.51。这一连续增长的趋势表明, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶传感器具备极高的灵敏度, 能够精确捕捉到不同程度的形变。由图 16b 可知, 该传感器展现出了快速的响应特性, 其响应时间和恢复时间分别为 350 ms 和 400 ms。这种迅捷的响应速度意味着传感器能够实时监测并响应信号变化, 适合于人体动态监测。

p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶具有出色的导电性、卓越的拉伸能力、极高的灵敏度以及迅速的响应速度, 从而共同赋予了其卓越的应变传感性能。这些特性使得水凝胶在传感器应用中表现出色, 能够精确捕捉并响应微小的形变, 满足高精度监测的需求。

对 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶传感器进行小应变 (10%~40%) 和大应变 (100%~400%) 传感测试, 结果如图 17 所示。



a) 10%~40% 应变



b) 100%~400% 应变

图 17 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器不同应变下的传感性能

Fig. 17 Sensing performance of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel strain sensor under different strains



彩图

由图 17 可知, 相对电阻随着应变的变化发生相应的变化, 并且在整个测试过程中保持了良好的稳定性。这一结果验证了 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶传感器具备对不同程度应变进行精确检测的能力。

为了进一步研究 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器的稳定性, 对其进行 50% 应变下的 200 次

加载-卸载循环测试, 结果如图 18 所示。由图可知, 在整个循环测试过程中, 水凝胶传感器的相对电阻值表现出了优异的稳定性, 没有出现明显变化。这一结果强有力地证明了该水凝胶传感器在实际应用中能够持续稳定地检测运动信号, 展现了其卓越的循环稳定性和长期应用潜力。

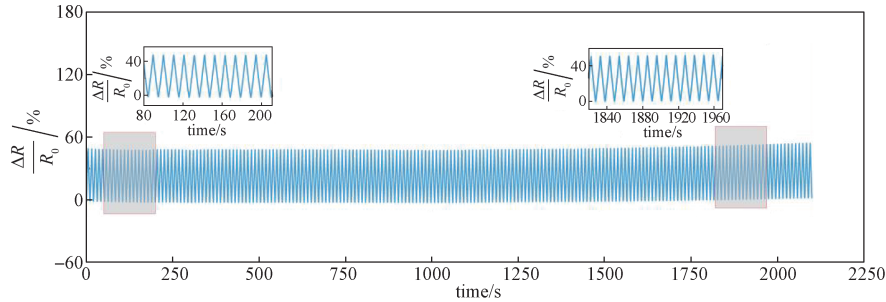


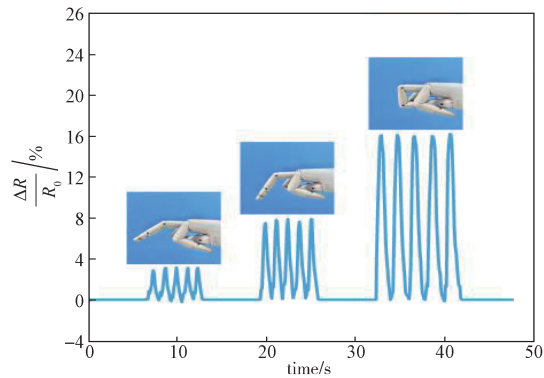
图 18 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器 50% 应变下 200 次加载-卸载循环测试结果

Fig. 18 Test results of p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel strain sensor at 50% strain for 200 load-to-unload cycles

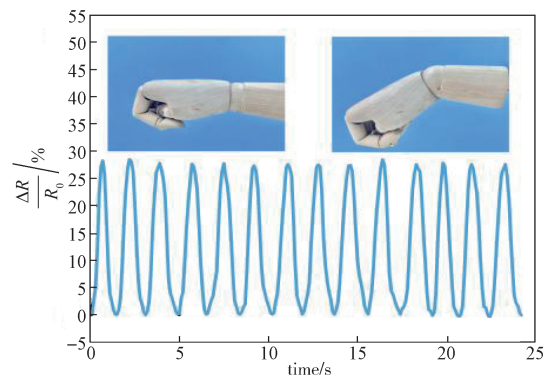
3.7 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器的应用

如图 19 所示, 将 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器连接至人体的不同关节上(手指、手腕、肘关节、膝关节), 传感器能够精准且稳定地捕捉

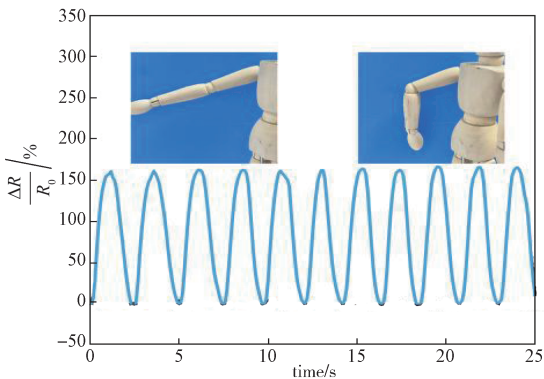
到关节在伸直或弯曲等动作时产生的微小运动信号, 并将其转换为电信号输出。这证明该传感器能够实时跟踪动态运动过程中的连续变化, 具有极高的灵敏度和稳定性, 可作为运动分析、康复训练以及日常



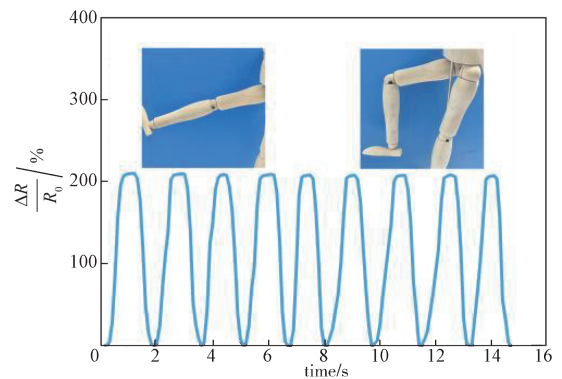
a) 手指弯曲



b) 手腕弯曲



c) 手肘弯曲



d) 膝盖弯曲

图 19 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器监测肢体运动效果图

Fig. 19 p(AA-AMPS-HEMA) hydrogel strain sensor monitoring limb movement effect

活动监测的一种可靠工具。综合来看, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器具有一些优良的特性, 在生物医学工程、智能假肢、人机交互以及日常健康监测等领域具有广泛的应用前景。

4 结论

本研究将 AA、AMPS、HEMA 共聚, 构建了一种高拉伸、高黏附的 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶。对其进行力学性能、黏附性能、导电性能以及组装后的应变传感器传感性能的测试, 可得如下主要结论。

1) 拉伸测试表明, 随着 HEMA 和 AMPS 组分含量的增加, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶的拉伸应力和拉伸应变均呈现出先增大后减小的趋势。当 HEMA、AMPS 组分含量分别为 1.0, 0.20 g 时, 水凝胶最大应力可达 195.02 kPa, 应变可达 1193.55%, 弹性模量为 0.29 kPa。

2) 黏附测试表明, 随着 HEMA 和 AMPS 组分含量的增加, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶对玻璃的黏附强度呈现出先增大后减小的趋势, 当 HEMA、AMPS 组分含量分别为 1.0, 0.20 g 时, 水凝胶具有最高的黏附力, 对玻璃、钛、铝、猪皮和塑料的黏附强度分别为 21.24, 35.75, 28.58, 38.94, 15.55 kPa。

3) 导电测试表明, 当 HEMA、AMPS 组分含量分别为 1.0, 0.20 g 时, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶具有较好的电导率, 为 0.82 S/m。

4) 传感测试表明, p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶应变传感器具有优异的传感灵敏度, 其灵敏度因子最高可达 4.51。在应用过程中, p(AA-AMPS-HEMA) 传感器可以准确、实时、稳定地对信号进行监测。

综上所述, 本研究制备的 p(AA-AMPS-HEMA) 水凝胶具有较高的力学性能、黏附性能以及组装后的传感性能, 这为高性能水凝胶的制备与应用提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] 陈一, 李朔, 李佳新, 等. 导电水凝胶在柔性电子器件领域的研究进展[J]. 包装学报, 2023, 15(6): 91-98.
- [2] LI G, LI C L, LI G D, et al. Development of Conductive Hydrogels for Fabricating Flexible Strain Sensors[J]. Small, 2022, 18(5): e2101518.
- [3] LI J L, LIU Z H, TANG Y T, et al. An Interfacial Gel Electrode Patch with Tunable Hydrogen Bond Network for Electromyographic Sensing and Discrimination[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(2): 450-464.
- [4] YANG D Z, SUN C Q, HAN Z, et al. Intermolecular Interaction Simultaneously Mediated Network Morphology and β -Sheet Crystallization of Silk Fibroin/Polyacrylamide Hydrogel for Its Excellent Adhesive Strain Sensing Performances[J]. Science China Materials, 2024, 67(5): 1533-1542.
- [5] DARBY D R, LAI E, HOLTEN-ANDERSEN N, et al. Interfacial Adhesion of Mussel-Inspired Hydrogels: Interfacial Adhesion of Fully Transient, Mussel-Inspired Hydrogels with Different Network Crosslink Modalities[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(14): 2170078.
- [6] HOU Y, LI Y Z, LI Y Q, et al. Tuning Water-Resistant Networks in Mussel-Inspired Hydrogels for Robust Wet Tissue and Bioelectronic Adhesion[J]. ACS Nano, 2023, 17(3): 2745-2760.
- [7] HE S S, GUO B Y, SUN X, et al. Bio-Inspired Instant Underwater Adhesive Hydrogel Sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40): 45869-45879.
- [8] PAN G X, LI F H, HE S H, et al. Mussel-and Barnacle Cement Proteins-Inspired Dual-Bionic Bioadhesive with Repeatable Wet-Tissue Adhesion, Multimodal Self-Healing, and Antibacterial Capability for Nonpressing Hemostasis and Promoted Wound Healing[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(25): 2200908.
- [9] CHEN B Y, ZHU D D, ZHU R X, et al. Universal Adhesion Using Mussel Foot Protein Inspired Hydrogel with Dynamic Interpenetration for Topological Entanglement[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256: 127868.
- [10] FAN H L, WANG J H, GONG J P. Barnacle Cement Proteins-Inspired Tough Hydrogels with Robust, Long-Lasting, and Repeatable Underwater Adhesion[EB/OL]. [2024-08-10]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202009334>.
- [11] WANG X D, GUO Y X, LI J F, et al. Tough Wet Adhesion of Hydrogen-Bond-Based Hydrogel with On-Demand Debonding and Efficient Hemostasis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(31): 36166-36177.
- [12] WANG S H, WANG Z M, ZHANG L, et al. Sweat-Adaptive Adhesive Hydrogel Electronics Enabled by Dynamic Hydrogen Bond Networks[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152290.
- [13] LIU Y J, ZHAO R Z, LI S H, et al. Robust

- Electrostatically Interactive Hydrogel Coatings for Macroscopic Supramolecular Assembly via Rapid Wet Adhesion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(17): 21640–21650.
- [14] FU C, SHEN L L, LIU L Q, et al. Hydrogel with Robust Adhesion in Various Liquid Environments by Electrostatic-Induced Hydrophilic and Hydrophobic Polymer Chains Migration and Rearrangement[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): e2211237.
- [15] ZHANG Y L, XU R N, ZHAO W Y, et al. Successive Redox-Reaction-Triggered Interface Radical Polymerization for Growing Hydrogel Coatings on Diverse Substrates[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2022, 61(39): e202209741.
- [16] ZHANG T H, GUO Y Y, CHEN Y, et al. A Multifunctional and Sustainable Poly(Ionic Liquid)-Quaternized Chitosan Hydrogel with Thermal-Triggered Reversible Adhesion[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 125198.
- [17] YANG Y Y, ZHONG S L, WANG X P, et al. Development and Applications of Mussel-Inspired Composite Hydrogels for Flexible Bioelectronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145891.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation of Highly Adhesive Hydrogels and Their Applications in Sensing Field

XIAO Dan, TANG Li, TANG Jianxin

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: To address the issue of inaccuracy in signal detection due to excessive reliance on adhesives when traditional hydrogels were utilized as flexible strain sensors, a type of hydrogel with high adhesion, namely polyacrylic acid/2-amine-2-methylpropanesulfonic acid/hydroxyethyl methacrylate (p(AA-AMPS-HEMA)), was fabricated and employed in flexible strain sensors. The findings indicate that the hydrogel not only demonstrates outstanding mechanical properties (with a tensile stress of 195.02 kPa and a tensile strain of 1193.55%) and remarkable adhesion (the adhesion strength to pig skin can reach 38.94 kPa), but also possesses stable and sensitive sensing characteristics. It is further assembled into a flexible strain sensor, which can precisely capture and monitor various human movements such as finger bending, wrist movement, and knee bending. The hydrogel exhibits a promising application prospect in the domain of intelligent sensing.

Keywords: hydrogel; adhesion; flexible strain sensor