

自愈合凝胶在柔性传感器中的应用研究进展

陈香李^{1,2,3}, 张甜^{1,2,3}, 李倩倩^{1,2,3}, 李彪^{1,2,3}, 李康康^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国轻工业轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 自愈合凝胶具有优异的机械性能、良好的生物相容性和延长材料使用寿命功能等特性, 已广泛应用于电子皮肤、柔性机器人、可穿戴设备等方面。凝胶基质结构的可调性和导电材料选择的多样性也为制备具有不同功能的柔性传感器提供了可能。该文根据交联方式、功能性类型、愈合方式和胶凝剂相对分子质量大小 4 种分类方式将自愈合凝胶进行了分类, 并详细介绍了各种自愈合凝胶的成胶机制和性能特点。综述了自愈合凝胶在柔性传感器中力学、光电和生物方面的国内外研究现状。最后, 讨论了该研究领域仍存在的问题, 并对其未来发展前景及方向进行了简要展望。

关键词: 自愈合凝胶; 柔性传感器; 交联方式; 功能性; 愈合方式; 性能; 应用

中图分类号: TP212; TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2587-10

Research progress on application of self-healing hydrogels in flexible sensors

CHEN Xiangli^{1,2,3}, ZHANG Tian^{1,2,3}, LI Qianqian^{1,2,3}, LI Biao^{1,2,3}, LI Kangkang^{1,2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Light Chemical Additives, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Self-healing hydrogels have been widely used in electronic skin, flexible robots and wearable devices due to their excellent mechanical properties, good biocompatibility and extended material life. The structural adjustability and the diversity of conductive materials also provide the possibility for the synthesis of flexible sensors with different functions. Herein, self-healing hydrogels were classified according to the cross-linking mode, functional type, healing pattern and relative molecular mass of gelatinizer, with a detailed introduction on the formation mechanism and properties of each category self-healing hydrogels. Home and abroad research status of self-healing hydrogels in flexible sensors in terms of mechanics, photoelectricity and biology was reviewed. Finally, the existing problems and the future development directions were discussed.

Key words: self-healing hydrogels; flexible sensors; cross-linking mode; functional type; healing pattern; properties; application

凝胶是一类具有 3D 网络结构的聚合物材料, 也被称为“软材料”, 具有良好的生物相容性、优异的保水性和较大的比表面积。凝胶的三维结构也调节了其内部运输、扩散特性和机械强度^[1]。尽管凝胶具有许多优异的性能, 但还存在强度低的缺点, 导致机械损伤, 这大大缩短了寿命, 限制了应用^[2]。

而自愈合凝胶不仅可以修复结构缺陷和恢复力学性能, 而且延长了使用寿命, 提高了可靠性和耐久性^[3]。自愈合凝胶因其生物相容性、可靠性、长期使用后自行恢复原有特性等优点^[4], 已在生物医学、光电和力学传感等领域得到了广泛应用。此外, 具有导电性、可拉伸性等先进特性的自愈合凝胶是柔性电

收稿日期: 2023-02-23; 定用日期: 2023-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230131

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21703130); 陕西省科技厅自然科学基金项目 (2018JQ2036); 陕西科技大学博士科研启动基金项目 (2016GBJ-21)

作者简介: 陈香李 (1986—), 女, 副教授, E-mail: chenxiangli@sust.edu.cn。

子器件的理想候选者, 如可植入生物电子产品、可穿戴柔性设备、人造电子皮肤和柔性传感器等^[5]。

凭借自愈合凝胶的优异特性, 各种柔性电子器件受到了前所未有的关注, 尤其是柔性传感器^[6], 如人机界面^[7]、植入式生理跟踪^[8]、健康监测^[9]等领域。传感器以其柔软、可弯曲拉伸和优异的电学性能等优点有望集成于柔性可穿戴设备, 比如 Vufine+ 谷歌眼镜, Apple Watch Ultra 智能手表和微软的 HoloLens2 VR 眼镜等产品将可穿戴柔性电子设备的发展推向了一个新高度^[10]。机械寿命是柔性传感器使用的关键, 与传统的刚性材料相比, 柔性传感器拥有的良好拉伸强度、柔韧性和高灵敏度是远远不够的^[11], 多次的使用可能造成破裂、失水以及严重老化等问题, 限制其应用推广, 因此需要具备较好的愈合能力^[12]。拥有可调控的结构、力学性能和流变特性^[13]的自愈合凝胶可应用领域从软组织到生物工程^[14], 自愈合凝胶的应用不仅延长了柔性传感器的使用寿命, 降低了修复成本, 而且提高了经济效益, 满足了传感器的需求^[15], 因此, 设计高效、及时的自愈合柔性传感器具有重要意义。

本文讨论了自愈合凝胶的种类、成胶机制和性能特点, 总结了自愈合凝胶在柔性传感器中力学、光电和生物方面的研究进展, 并对其未来发展前景进行了简要展望。

1 自愈合凝胶概述及分类

迄今为止, 自愈合凝胶的开发已取得了较大的

进展, 在软骨组织支架、敏捷电子传感器和软机器人等技术中具有潜在的应用前景^[16], 但多功能和机械强度/韧性的缺乏使这种凝胶在性能上仍与传统的凝胶相似。对此, 具有良好机械性能自愈合凝胶来修复器件的损伤是当前的面临的挑战^[17]。近年来, 自愈合凝胶在自愈机制和应用方面的研究进展良好^[18-19], 为了使自愈合凝胶的应用领域更加广阔, 通常需将多种功能整合于一体, 以满足生活需求, 如将具有导电性的有机或无机化合物引入到自愈合凝胶中, 或将导电聚合物在凝胶网络中的原位聚合形成导电自愈合凝胶^[20]; 将具有光敏功能性的结构片段引入以形成光敏自愈合凝胶^[21]; 添加具有防冻性能的溶液以降低凝固点形成抗冻自愈合凝胶^[22]。CHANG 等^[23]证实, 这些特性可以很好地与其他自愈合材料结合在一起, 以适应柔性传感器的发展。DU 等^[24]受人类皮肤在受到损伤后能够自发愈合这一现象启发, 将自愈合凝胶用于可穿戴柔性设备中。尽管自愈合凝胶领域已经取得进展, 但仍有一些具有挑战性的问题有待解决, 这类材料可以通过多种交联机制的结合或开发新的交联策略来实现^[25]。

近年来, 根据凝胶形成的基本原理, 通过相互作用设计了一系列具有良好自愈能力的凝胶。自愈合凝胶广泛应用于多个领域, 因此单一性能的凝胶已不能满足社会需求, 从而设计了具有多响应、多性能的复合凝胶, 使其分类方式也多种多样。按照凝胶网络结构的动态构建、功能性、愈合方式、胶凝剂相对分子质量等进行分类, 如表 1 所示。

表 1 自愈合凝胶的分类
Table 1 Classification of self-healing gels

分类角度	分类	愈合机理或形成条件	优缺点	参考文献
交联方式	物理型自愈合凝胶	利用物理相互作用的非永久性形成凝胶的自愈合	机械性能较差, 但制备过程相对简单, 自愈合性能优异	[23]
	化学型自愈合凝胶	通过动态共价键的可逆性达到凝胶的自愈合	结构稳定、力学性能出色, 但交联过程较为繁琐和困难	[24]
功能性类型	双重交联型自愈合凝胶	结合了共价键的稳定性和非共价键的可逆性, 可以快速断裂和重组达到凝胶自愈合	兼具优异的力学性能和自愈合性能, 但制备工艺复杂	[25]
	导电自愈合凝胶	将具有导电性的有机或无机化合物引入自愈合凝胶中, 或将导电聚合物在凝胶网络中的原位聚合	赋予其导电性能, 但会造成离子泄漏或影响拉伸性能	[26]
	光敏自愈合凝胶	在胶凝剂设计时引入具有光敏功能性的结构片段	赋予其光敏性能, 但在生物医学方面对伤口上细菌产生环境影响	[27]
	抗冻自愈合凝胶	加入离子化合物降低水相凝固点; 采用醇类等有机小分子作水冻结的有效抑制剂; 或将离子化合物和醇类有机小分子同时引入	赋予其抗冻性能, 但目前研究较少, 机理及相关应用仍不完善	[28]
愈合方式	本征型自愈合凝胶	不需要外力就能自动修复损伤处	无需外部刺激即可自动修复, 但自愈合过程时间较长且重复次数有限	[29]
	外援型自愈合凝胶	需要有外部刺激(光、热等)促使损伤处愈合	需要有外部刺激条件才能愈合, 但愈合过程时间短	[30]
胶凝剂相对分子质量大小	高分子自愈合凝胶	由聚合物胶凝剂形成	柔韧性较好, 但自愈合过程缓慢	[31]
	小分子自愈合凝胶	由低相对分子质量胶凝剂形成	制备工艺简单, 但拉伸/撕裂性能较差	[32]

1.1 基于不同交联方式的自愈合凝胶

自愈合作为一种在自然界普遍存在的现象, 当生物体组织受到破坏后, 内部会发生检测并进行自我修复, 形成新的组织, 达到愈合效果。

根据自愈合凝胶的网络键合方式的不同可分为物理型自愈合凝胶、化学型自愈合凝胶和双重交联的自愈合凝胶。物理型自愈合凝胶即通过物理作用(如静电力、氢键作用力、金属配位、主-客体作用力等)非永久性的分子间作用力形成的凝胶, 该凝胶的机械性能较差, 但制备过程相对简单, 自愈合性能优异; 化学型自愈合凝胶即通过共价键交联形成凝胶(如硼酸酯键、二硫键、酰胺键等), 其具备更稳定结构和更出色的力学性能, 但是化学交联通常需要交联剂或引发剂, 交联过程较为繁琐和困难^[24]; 双重交联型自愈合凝胶既能保持凝胶的力学性能, 又具有优异的自愈合性能, 但通常制备工艺相对复杂, 是当前面临的一大挑战^[25]。

ZHANG 等^[33]以羧甲基纤维素(CMC)、丙烯酰胺(AM)、疏水甲基丙烯酸十八烷酯(SMA)、 FeCl_3 等为原料, 以 2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮(I-2959)为光引发剂, 采用两步法合成了具有高强高韧的双物理交联羧甲基纤维素/ Fe^{3+} /

聚丙烯酰胺(CMC/ Fe^{3+} /PAM)双网络水凝胶(DPC)。如图 1a 所示, 第一种网络是 Fe^{3+} 与 CMC 的羧基以金属离子配位作用的方式形成交联网络; 第二网络是将具有疏水性的聚甲基丙烯酸硬脂酯(PSMA)链段在十二烷基硫酸钠(SDS)胶束中发生疏水缔合, 与亲水性单体 AM 在 CMC 存在下共聚。双物理交联的凝胶表现出良好的机械恢复性和抗疲劳性能, 自由离子(Na^+ 、 Cl^- 和 Fe^{3+})的引入也使其凝胶具有良好的导电性, 但强烈的离子配位作用抑制了其拉伸性能。DPC 在人体活动监测中能检测到微弱信号, 表明凝胶具有应变灵敏好、响应快、耐久性好等优良的传感特性。

CHEN 等^[34]成功制备了基于聚乙烯醇(PVA)、明胶(GEL)、氧化海藻酸钠(OSA)、氧化石墨烯(GO)和单壁碳纳米管(SWNTs)的复合凝胶(PGO)。该复合凝胶含有亚胺键, 能够在没有任何外部刺激的情况下自行愈合, 并且具有良好的生物相容性和敏感性, 图 1b 为该凝胶的作用机理。GO 和 SWNTs 两种纳米材料的引入增强了复合凝胶力学性能和导电性。这些特性表明, 制备的复合凝胶在可穿戴设备、健康监测和语音识别等电子皮肤应用场景中具有巨大潜力。

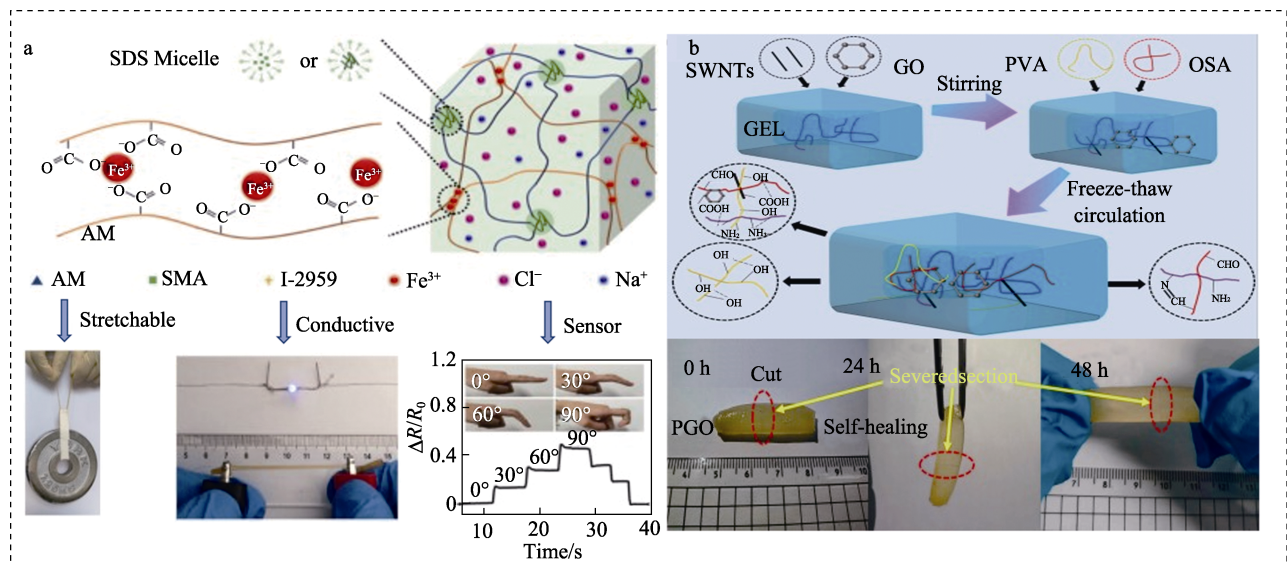


图 1 CMC/ Fe^{3+} /PADPC 凝胶 (a)^[33]及 PVA/GEL/OSA 凝胶 (b)^[34]的作用机理及相关应用

Fig. 1 Mechanism of action and applications of CMC/ Fe^{3+} /PADPC hydrogel (a)^[33] and PVA/GEL/OSA hydrogel (b)^[34]

MAO 等^[25]以 PVA, 4,4-联苯二甲醛(BDA)和己二酸二肼(ADH)为原料, 以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 制备了 PVA/BDA/ADH 凝胶。该凝胶网络通过 BDA 的醛基与 ADH 上的伯胺缩合, 形成酰肼键, 同时, PVA 网络中存在的氢键与酰肼键形成双网络结构。由于化学键和物理键双重交联, PVA/BDA/ADH 凝胶具有良好力学性能和自愈合性能。该凝胶

有望用于制备具有优良机械性能的柔性自愈传感器。

上述自愈合凝胶, 因其不同的交联方式, 为机械性能与制备工艺简单化不兼容等问题提供了新思路。

1.2 基于不同功能性类型的自愈合凝胶

为了使自愈合凝胶的应用领域更加广阔, 通常将多种功能整合于一体, 以满足实际需求。引入具有相关功能性的其他材料或者在自愈合凝胶中引入

功能结构片段是赋予自愈合凝胶功能性常见策略，以适应柔性传感器的发展^[26-28]。

具有导电性的自愈合凝胶受到了学者的关注。HUANG 等^[26]设计了具有多功能的双层结构凝胶 (DLH): 由聚丙烯酸 (PAA), 壳聚糖, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MXene 构建凝胶 (PCAM) 作为亲水生物黏合层, MXene 和 Al^{3+} 提高了凝胶的电导率, 但也存在离子泄漏的情况。由硬脂酸 (STA) 改性的 PCAM 凝胶组成的疏水非黏合层。对 STA 表面采用疏水涂层改性来封装 PCAM, 并且疏水油层可以有效防止凝胶脱水和污染。因此, 这种多功能凝胶在水下传感和健康监测方面显示出巨大的前景。

在自愈合凝胶中引入光敏性结构片段拓宽了凝胶的应用。CHENG 等^[35]提出了一种光热响应的自愈合纳米复合凝胶, 分别由聚(*N*-异丙烯酰胺)(PNIPAM) 和聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺) (PDMAA) 组成铰链型凝胶, GO 和黏土的化学和物理交联使其具有良好的力学性能和自愈合性能。GO 作为吸热剂, 具有光热特性, 在近红外光的照射下, 由于各向异性收缩, 凝胶的“铰链”部分向 PNIPAM 层轻微弯曲, 从而导致流道发生明显的折叠和切换。移光后, 凝胶逐渐恢复并闭合通道, 如图 2a 所示。这种兼具光热响应和自修复的凝胶在软致动器、微流体和微反应器中具有潜在的应用前景。

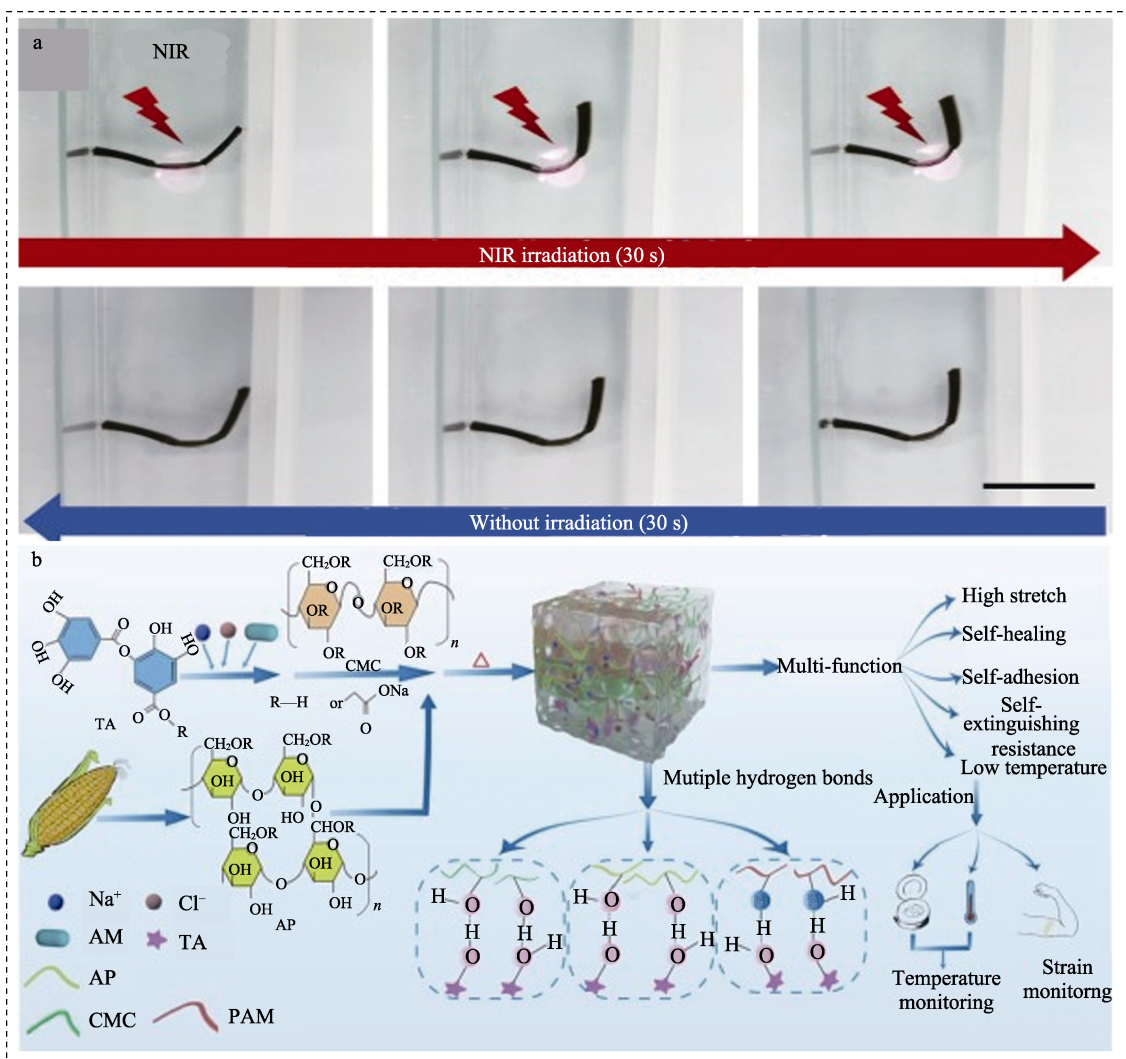


图 2 “铰链型”凝胶在近红外 (NIR) 照射下的变形与恢复 (a)^[35]; ACP 凝胶的作用机理 (b)^[28]

Fig. 2 Deform and recovery of "hinge-type" hydrogel under NIR irradiation (a)^[35]; Mechanism of action of ACP hydrogel (b)^[28]

自愈合凝胶的抗冻性是其于极端环境下保持稳定工作的重要特征, 目前常用的方法是在凝胶中加入离子化合物降低水相凝固点或采用醇类等有机小分子作水冻结的有效抑制剂或将离子化合物和醇类有机小分子同时引入^[36]。ZHAO 等^[28]等采用“蒸

煮”法制备了支链淀粉 (AP)-羧甲基纤维素 (CMC)-聚丙烯酰胺 (PAM) 多重网络结构的 (ACP) 凝胶。如图 2b 所示, 单宁酸 (TA) 构建分子链之间的多个氢键, 形成紧密交联, 使 ACP 凝胶显示出高断裂伸长率 (1090%) 和强度、自愈合性能。引入的甘

油与 ACP 凝胶中的水分子形成氢键, 阻止低温下冰晶的形成, 从而表现出较好的耐低温性, 可以直接用作应变传感器, 以监测身体运动, 包括微观表情变化和发音。即使在多次切割愈合循环后, 也可以在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下进行监测和长期储存, 但因其黏附环境的变化 ACP, 凝胶黏附性能不稳定。

由此可见, 具有功能特性的自愈合凝胶不但赋予了凝胶其他性质, 并拓宽了相关应用。

1.3 基于不同愈合方式的自愈合凝胶

自愈合凝胶可以自发或在外部条件刺激下进行自愈合, 自愈合过程有效且可重复; 愈合后能完全保留该材料的性质^[29]。自愈合根据是否需要外部条件刺激分为本征型愈合凝胶与外援型愈合凝胶^[37], 本征型愈合是指不需要外力就能自动修复损伤处,

但一般此类自愈合过程时间较长且重复次数有限; 外援型愈合是指需要有外部刺激 (光、热、电等) 促使损伤处愈合。

LING 等^[38]利用双醛羧甲基纤维素 (DCMC)、壳聚糖 (CS)、PAA 和 Al^{3+} 构建了一种具有高拉伸性、灵敏度和多功能的多聚糖双网络凝胶。席夫碱键和金属配位等物理相互作用使制备的 DCMC/CS/PAA (DCP) 复合凝胶在水下表现出优异的黏附性和良好的自愈合性能 (自愈合率达到 90%, 自愈合时间为 10 min)。该凝胶的电导率达到 2.6 S/m, 可以灵敏地监测手指弯曲、微笑、手腕脉搏等人体运动, 并能稳定地检测水下人体运动, 如图 3a 所示。这项工作有望为高性能智能传感器的设计提供一种新的策略, 特别是在潮湿和 underwater 环境中的应用。

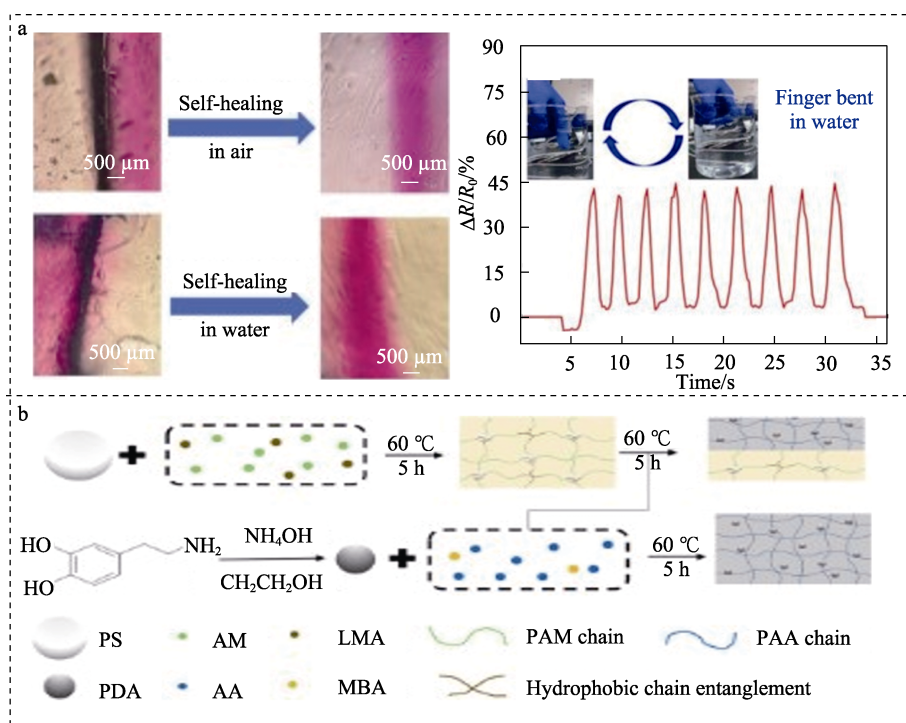


图 3 DCP 复合凝胶的愈合性能及相关应用 (a)^[38]; 双层凝胶的制备原理图 (b)^[39]

Fig. 3 Healing properties and related applications of DCP composite hydrogel (a)^[38]; Schematic diagram of fabrication of double-layer hydrogel (b)^[39]

HAN 等^[39]通过原位聚合成功制备了由黏结层和韧性层组成的双层凝胶, 如图 3b 所示。韧性层中含有的聚丙烯酰胺 (PAM) 链、聚苯乙烯 (PS) 颗粒和 LiCl 赋予凝胶良好的力学性能和导电性, PAM 是由以丙烯酰胺 (AM) 为原料、甲基丙烯酸月桂酯 (LMA) 为交联剂构建而成, 黏结层中加入的聚多巴胺 (PDA) 纳米粒子使其具有黏附性能, 聚丙烯酸 (PAA) 链赋予该凝胶优异的力学性能, PAA 是以丙烯酸 (AA) 为单体、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂制备而成。该凝胶因疏水缔合和氢键的存在而具有良好的自愈性能。

此外, PDA 的近红外响应特性可以加速自愈过程, 同时高温也促进了自愈合过程, 结果表明, PDA 纳米粒子既能赋予水凝胶良好的自愈合能力, 又使其具有优异的光热转化能力。该凝胶在人体皮肤信号检测中具有优异的灵敏度, 重复性和稳定性, 表明其可以作为优良的传感材料。

上述自愈合凝胶因不同的愈合条件, 为不同环境中使用的柔性传感器提供了新思路, 使柔性传感器具有广泛的应用前景。

1.4 基于不同凝胶剂相对分子质量的自愈合凝胶

根据凝胶剂相对分子质量的大小, 自愈合凝胶

可分为高分子自愈合凝胶与小分子自愈合凝胶^[40]。高分子凝胶的基本单元是高分子聚合物(相对分子质量约为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$),通常具有良好的力学性能,并且在分子设计、研究方法和功能化方面得到了迅速发展^[41-42],如 WANG 等^[43]以 PVA、硼砂(BX)和聚多巴胺颗粒(PAPS)为原料制备了 PVA/BX/PAPS 凝胶,如图 4a 所示。PVA 与 PAPS 之间存在硼酸酯键和氢键的双重作用,具有自愈合快、力学性能强、生物相容性好、制备方法简单等优点,在电子皮肤、组织工程、药物输送、3D 打印和软体机器人等领域具有广阔的应用前景。

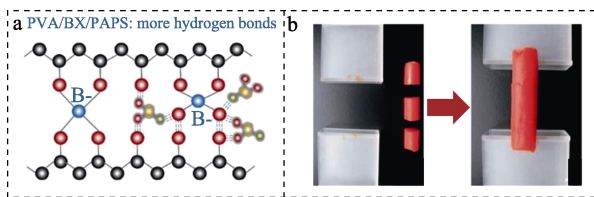


图 4 PVA/BX/PAPS 水凝胶(a)的制备及结构说明^[43]; NBD 的胆固醇衍生物 I 凝胶(b)的自愈合性能^[44]
Fig. 4 Preparation and structure illustration of PVA/BX/PAPS hydrogel (a)^[43]; Self-healing properties of gels of Cholesterol derivative I of NBD (b)^[44]

与高分子凝胶不同,小分子凝胶的基本单元是小分子有机化合物(相对分子质量一般应 <1000)通过非共价相互作用自组装形成三维网络结构。目前,此类凝胶研究仍处于初级阶段,主要是因为设计新的凝胶剂以形成具有高自修复效率(自修复程度和自修复速度)的凝胶规则仍需深入研究。XU 等^[44]设计并制备了 4 种 7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑基(NBD)的胆固醇(Chol)衍生物(I、II、III、IV),并测试了凝胶化行为和凝胶性质,实验表明,化合物 I 的胶凝能力明显强于其他 3 种凝胶剂,尤其是在含有甲醇的混合溶剂中。化合物 I 的吡啶/甲醇凝胶具有良好的力学强度、对外力优异的耐受性能和超快的自愈合性能。如图 3b 所示,只要切割的片段被挤压在一起,凝胶在切割后立即愈合。因 NBD 具有良好的荧光量子产率和极性敏感性,可应用于荧光传感器。

2 自愈合凝胶在传感器中的应用

近年来,柔性传感器已得到了广泛研究,并已应用于电子皮肤、可穿戴设备和植入式电子设备等,但日常生活中需要对物理信号进行长期监测,并且由于磨损或外力可能会对该器件造成损伤,因此,赋予柔性传感器自愈合性能能够延长使用寿命和保持稳定性。目前,人们已经开发了许多具有高灵敏度的自愈合柔性传感器来检测各种信号,包括柔性

力学传感器^[45]、柔性电子传感器^[46]、柔性光敏传感器^[47]和柔性生物传感器^[48]。

2.1 在柔性力学传感器中的应用

在新兴的可穿戴电子器件领域,柔性可穿戴力学传感器由于具有模拟人体皮肤将外界力学刺激转换为可处理的电学信号的功能,而受到人们的广泛关注,并在移动医疗监控、人体运动检测、软机器人和人机交互等领域呈现出巨大的应用潜力^[49]。

WANG 等^[50]使用一步法将单宁酸(TA)与明胶按一定比例直接混合,利用疏水相互作用和氢键合成了一种具有优异力学性能和自愈合性能的明胶凝胶。如图 5a 所示,凝胶的电压因压力而变化,自修复测试和循环测量证实了应变传感器系统的耐久性和可靠性。这些特性使所制备的自供电应变传感器成为制造便携式、可穿戴电子设备的理想材料。

DENG 等^[51]提出了一种通过增加聚合物链分散介质的氢键来模拟肌肉收缩的强而坚韧的水凝胶的设计策略。以聚丙烯酰胺(PAM)和海藻酸钠(SA)为原料,通过高分子链的物理缠结和化学键合,合成了一种高拉伸韧性的水凝胶,如图 5b 所示。聚合物链上的侧基与分散介质有强烈的氢键作用,该水凝胶不仅具有高透明度、韧性、抗疲劳、自恢复、自愈合和黏性,而且具有保水、防冻性能。该凝胶可用于拉伸敏感柔性传感器,为软材料的开发和应用提供了新的思路。

ZHAO 等^[52]通过丙烯酰吗啉(ACMO)和聚乙二醇 400(PEG 400)甲基醚丙烯酸酯(mPEG 400-丙烯酸酯)的自由基聚合制备了一种水凝胶,经 12 h 风干后,得到快速自愈合弹性体,如图 5c 所示,其极极限应力为 8.4 MPa,具有超快的自愈合能力(愈合 10 s 后恢复 86% 应力),此外,通过在水凝胶表面喷洒碳纳米管分散液,然后在单轴拉伸下干燥,可以获得具有薄表面碳纳米管(CNTs)的弹性体,合成的复合材料可以作为应力-应变传感器来检测人体微小的运动,如肌肉运动、人体脉搏和发音。

2.2 在柔性电子传感器中的应用

受人类皮肤自愈能力的启发,人们迫切希望赋予导电传感器自愈合能力,使其在暴露于外界环境时,能够自主修复使用过程中的损坏,增强电子设备的坚固性和耐用性,延长其实际使用寿命。在柔性可伸缩的电子产品中,已应用了几种设计策略来获得自愈合能力^[53]。

在研究者的长期探索中发现,在很多应用领域中通常导电和愈合两种特性密不可分。以导电凝胶为中心的可穿戴式多功能电子传感器可以将机械变形转换为电信号,近年来这类传感器在信号监测方面受到了广泛的关注。

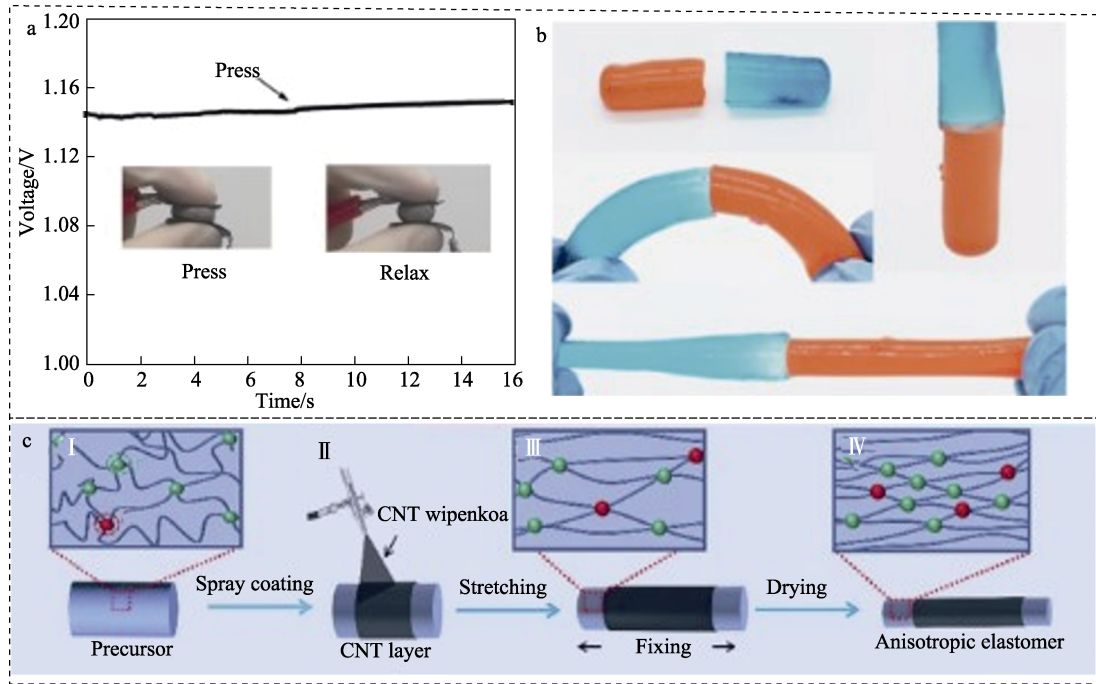


图 5 凝胶在压力下的电压与时间的关系 (a)^[50]; 凝胶的自愈合性能 (b)^[51]; 弹性体的拉伸性能 (c)^[52]

Fig. 5 Voltage of hydrogel versus time under pressure (a)^[50]; Healing properties of composite hydrogel (b)^[51]; Tensile properties of elastomer (c)^[52]

DUAN 等^[54]以 κ -卡拉胶 (KC) 和 PAM 分别作为第一和第二网络制备了全物理交联的聚合物电解质 (GPE), 双网络 GPE 具有优异的抗拉强度 (0.33 MPa)、自恢复性能。由于 KC 的热可逆特性和可逆氢键, GPE 表现出优异的自愈合性能, 此外, 以 LiNO_3 为载流子的 GPE 表现出较高的离子电导率。

如图 6a 所示, 在 GPE 表面存在聚苯胺 (PANI) 电极制备了集成超级电容器, 与传统的三明治结构不同, 其电极与电解质之间无缝衔接, 降低电阻, 这种独特的集成结构表现出令人满意的灵活性和卓越的安全性, 优于现有的自愈合柔性电子器件。

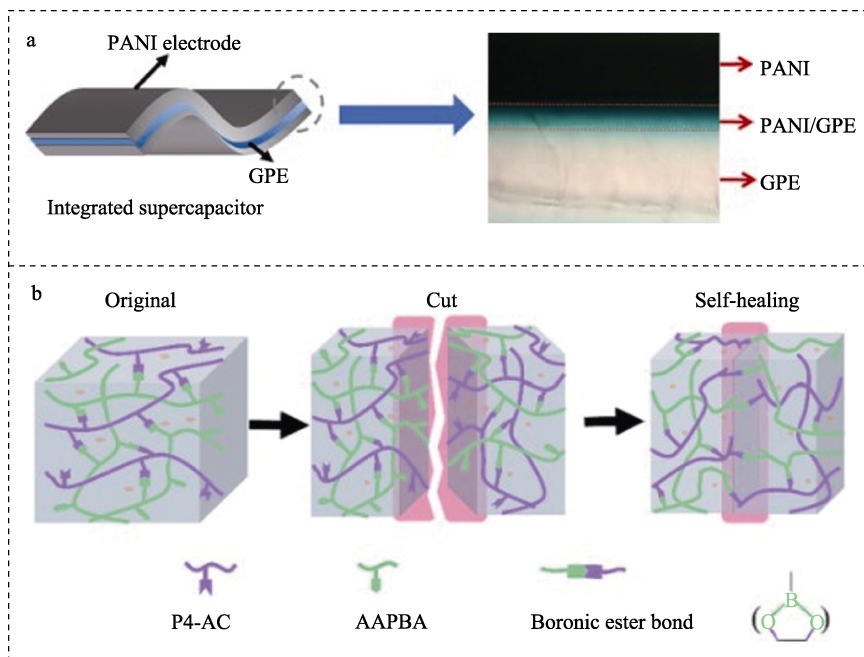


图 6 集成超级电容器的配置示意图 (a)^[54]; P(AAPBA-co-P4-AC)凝胶的自愈合性能 (b)^[55]

Fig. 6 Configuration diagram of integrated supercapacitor (a)^[54]; Self-healing properties of P(AAPBA-co-P4-AC) hydrogel (b)^[55]

TANG 等^[55]以 3,4-二羟基苯胺氢溴酸酯(4-AC)为原料,在引发剂作用下合成了 3,4-二羟基苯胺氢溴酸酯聚合物前驱体(P4-AC),然后其与 3-丙烯酰胺苯硼酸(AAPBA)聚合物前驱体交联制备了柔性 P(AAPBA-co-P4-AC)凝胶。由于该凝胶含有的硼酸酯键和大量羟基对活性炭电极具有很高的亲和力,因此超级电容器在各种角度或应变下都能保持 100%的初始性能。结果表明,使用该凝胶的超级电容器在经过 1×10^4 次循环充放电后,经过 20 次自愈合过程后仍能保持 90%的初始容量,仅比非损伤性超级电容器低 4%,表现出良好的电化学性能、灵活性和较高的自愈合能力,如图 6b 所示。该工作可为具有自愈能力的高级柔性电子器件的设计提供了参考。

2.3 在柔性光感传感器中的应用

柔性光感传感器是利用光路在传播过程中的损

耗来检测凝胶变形,通过检测输出光信号的强弱变化,即可检测诸如拉伸,弯曲和压缩等形变。具有易于加工、低迟滞、高精度、高信号强度等特点,可用于人体穿戴、智能家居和 VR 数据手套等领域。

XU 等^[56]通过明胶与聚乙二醇功能化二硫化钼(MoS_2)纳米片之间的巯基点击反应制备了 MoS_2 纳米片基凝胶(Gel-PEG- MoS_2),即具有近红外光诱导自修复特性的 GPM 凝胶。该凝胶在受损情况下采用半导体激光系统近红外光照射触发凝胶的自修复过程,在近红外光照射下远程愈合,如图 7a 所示。制备的铈-二硫化钼(Ce-MoS_2)纳米片作为有效的光热转换剂用于制备近红外光敏自修复凝胶传感器。基于其变形和光敏电导率,GPM 凝胶表现出接触和非接触传感特性,显示出作为机械传感器和光激活开关的潜在应用前景。

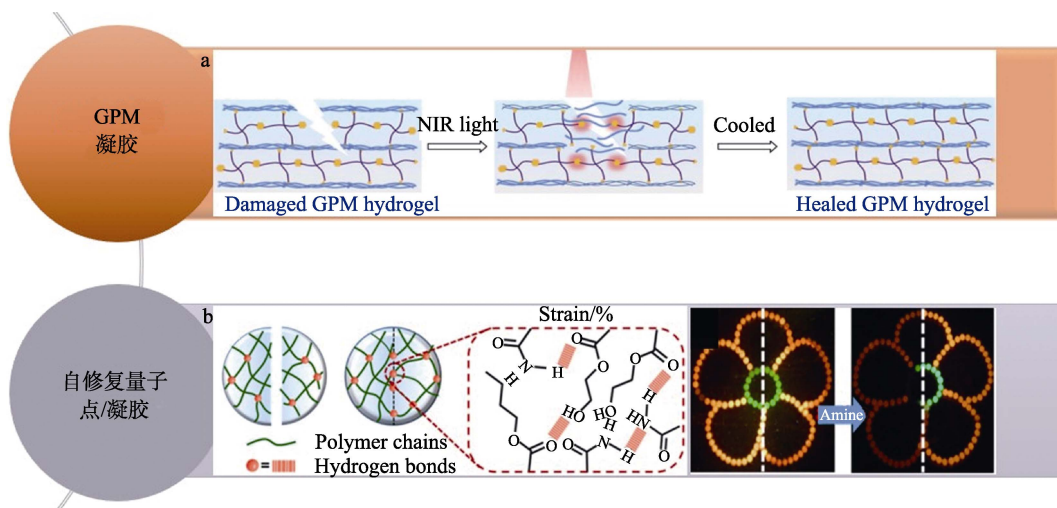


图 7 GPM 凝胶在近红外光照射下的自愈机理 (a)^[56]; 愈合过程和双信号模式通过荧光颜色的变化显示对有机胺的敏感性 (b)^[57]

Fig. 7 Schematic illustration of self-healing mechanism for GPM hydrogel under NIR light irradiation (a)^[56]; Healing process and dual-signal patterns showing sensitivity toward organic amine through fluorescent color change (b)^[57]

HE 等^[57]采用微流体技术制备了具有不同荧光信号的自修复量子点/凝胶组件。结果证实,自愈合性能取决于氢键的相互作用,受凝胶自愈合特性的启发,制备球形凝胶砌块,实现了智能软材料的宏观自组装。羟基和胺基之间的氢键相互作用使这些均匀球形凝胶块表现出良好的自愈合性能;双信号图的荧光颜色在与有机胺或酸溶液接触时变暗,暴露胺或酸的图案有一半呈暗淡的荧光色,而另一半保持不变,如图 7b 所示。该凝胶组件呈现双荧光信号的特性使其在构建双信号传感器方面具有明显的优势。

2.4 在柔性生物传感器中的应用

生物医学传感器在可穿戴柔性设备方面提出了迫切的需求,传统的生物传感器通常采用电池供电,电池自身的体积和质量给生物传感器带来超负荷,造成机械损伤。因此,设计出具有自愈合性能的柔

性生物传感器已成为当前的研究热点^[58]。

PEI 等^[59]展示了新型组织黏附离子导电凝胶传感器,用于通过无线传输远程监测器官运动。采用一锅自由基聚合法制备了新型可拉伸、自修复的多巴胺两性离子纳米复合凝胶,自由的邻苯二酚基团可以在凝胶组织界面形成氢键、Schiff 碱反应,这些反应与两性离子偶极子相互作用的协同工作提供了对生物组织的强大和可重复使用的黏附和自修复性。器官的动态振动是由凝胶传感器监测,通过无线传输向计算机产生电信号,如图 8a 所示。这种凝胶有望成为体内可穿戴和可植入的组织黏附传感器,凝胶传感器牢固地附着在心脏、肝脏和肺等器官上,通过无线传输捕捉信号,用于远程监测和诊断,皮肤感应传感器在可穿戴和可植入的人体运动监测设备中具有巨大的应用潜力。

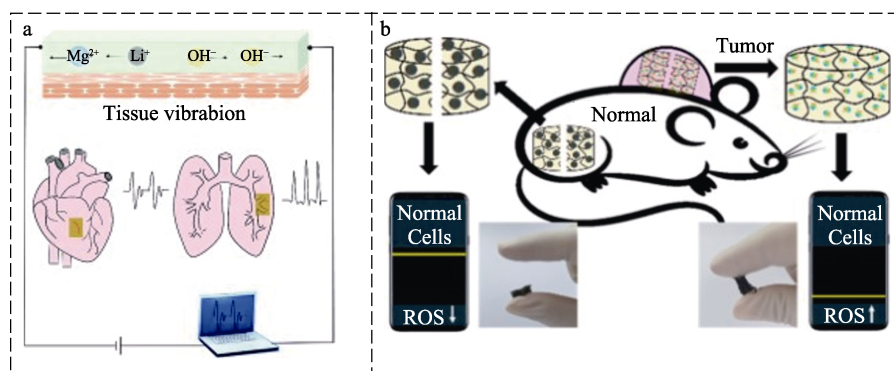


图 8 多巴胺两性离子纳米复合凝胶 (a)^[59]及 Gel-UPy/dsCD 凝胶 (b)^[60]的相关应用
Fig. 8 Related application of dopamine zwitterionic nanocomposite gel (a)^[59] and Gel-UPy/dsCD gel (b)^[60]

WON 等^[60]报道了一种使用尿素嘧啶 (UPy) 与明胶混合, 掺入二硒烯的碳点 (dsCD) 成功制备 Gel-UPy/dsCD 凝胶, 并构建了无线电化学自愈合凝胶生物传感器。谷胱甘肽 (GSH) 或活性氧 (ROS) 对凝胶中 dsCD 的二硒化物基团的裂解引发了氢键的形成, 影响了 Gel-UPy/dsCD 凝胶的自愈合能力、导电性和黏附性。该凝胶表现出癌症细胞依赖的自愈合特性, 由于肿瘤和正常条件下存在的条件不同, 对电化学信号和黏附行为的影响具有良好的选择性, 如图 8b 所示。体外和体内实验表明, 凝胶生物传感器对癌细胞的检测具有较高的灵敏度和选择性, 在视觉和电化学检测癌症方面具有广泛的适用性, 体内分析也显示没有炎症的痕迹, 证实了这些凝胶良好的生物相容性。研究表明, 用于癌症检测的自愈合和电子信号响应的凝胶是非常可取的, 提供了凝胶生物传感器的可能性。结果表明, 生物传感器在健康医疗方面起着重要作用。

3 结束语与展望

近年来, 由于疫情带来的挑战, 许多企业和公司都意识到远程工作的重要性, 而“人机协作”已作为一种优越的解决方案被广泛应用。柔性传感器由于其智能的设计、柔软的性质及协同作用的原理在人工智能、软体机器人、电子皮肤以及远程健康监测等领域的应用研究发展迅速。据相关市场机构的统计数据, 预计到 2028 年将达到 84.7 亿美元的市场规模, 行业发展潜力巨大, 未来前景可期^[61]。

凝胶材料经过多年的研究与探索已能同时具有高机械性能和黏附性能, 良好的机械性能保证了凝胶材料在外力作用下的完整性, 而高黏附性能可以使其紧密黏附于皮肤之上, 这为凝胶应用于柔性传感器提供了基本的性能条件。除此之外, 具有自愈合性能的凝胶能够有效延长传感器的使用寿命, 降低成本。但目前对其应用于柔性传感器的性能研究仍面临一些问题需要解决, 如制备工艺复杂、成本

高、难以在工业化大规模生产、可重复使用性差; 有效的功能材料并不多, 应用领域有限; 制备机制有待进一步完善, 其结构-性质-功能关系并不明确; 没有统一的标准测量方法来定量评价自愈合性能等。因此, 未来研究可从以下几方面考虑: 不断开发功能性基团或物质、开发自愈合凝胶的功能特性 (如抗菌、生物相容性、紫外屏蔽、传感灵敏性、抗冻性等)、提高凝胶的自愈率、丰富自愈合凝胶种类、开发多功能自愈合凝胶可穿戴式传感器, 拓宽其在柔性传感器中的应用领域; 系统研究其结构与性能的关系, 促进自愈机制的理论和模拟研究, 发展定量表征自愈合性能的评估系统; 开发自愈合凝胶制备技术 (如 3D 打印技术) 以实现柔性传感的高效商业化, 传感器的小型化和轻量化。

参考文献:

- [1] ZHU W, ZHANG J Y, WEI Z Q, *et al.* Advances and progress in self-healing hydrogel and its application in regenerative medicine[J]. *Materials*, 2023, 16(3): 1215.
- [2] DENG Y, HUSSAIN I, KANG M M, *et al.* Self-recoverable and mechanical-reinforced hydrogel based on hydrophobic interaction with self-healable and conductive properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 900-910.
- [3] WANG W D, NARAIN R, ZENG H B. Rational design of self-healing tough hydrogels: A mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 497.
- [4] GONG H R, GAO Y J, JIANG S L, *et al.* Photocured materials with self-healing function through ionic interactions for flexible electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(31): 26694-26704.
- [5] LONG T J, LI Y X, FANG X, *et al.* Salt-mediated polyampholyte hydrogels with high mechanical strength, excellent self-healing property and satisfactory electrical conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(44): 1804416.
- [6] LIANG Y N, WU Z X, WEI Y M, *et al.* Self-healing, self-adhesive and stable organohydrogel-based stretchable oxygen sensor with high performance at room temperature[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 1-19.
- [7] YAO S S, SWETHA P, ZHU Y. Nanomaterial-enabled wearable sensors for healthcare[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(1): 1700889.
- [8] KANG S K, MURPHY R K J, HWANG S W, *et al.* Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain[J]. *Nature*, 2016, 530(7588):

- 71-76.
- [9] ZHONG R B, TANG Q, WANG S P, *et al.* Self-assembly of enzyme-like nanofibrous G-molecular hydrogel for printed flexible electrochemical sensors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1706887.
- [10] HUYNH T P, SONAR P, HAICK H. *Advanced materials for use in soft self-healing devices*[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1604973.
- [11] XIA S, SONG S X, JIA F, *et al.* A flexible, adhesive and self-healable hydrogel-based wearable strain sensor for human motion and physiological signal monitoring[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(30): 4638-4648.
- [12] WANG Y L, HUANG H L, WU J L, *et al.* Ultrafast self-healing, reusable, and conductive polysaccharide-based hydrogels for sensitive ionic sensors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50): 18506-18518.
- [13] ZHANG Y C, LIAO J X, WANG T, *et al.* Polyampholyte hydrogels with pH modulated shape memory and spontaneous actuation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18): 1707245.
- [14] WU G F, JIN K Y, LIU L, *et al.* A rapid self-healing hydrogel based on PVA and sodium alginate with conductive and cold-resistant properties[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(13): 3319-3324.
- [15] ZHANG Z, GAO Z L, WANG Y T, *et al.* Eco-friendly, self-healing hydrogels for adhesive and elastic strain sensors, circuit repairing, and flexible electronic devices[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2531-2541.
- [16] BAI H H, ZHANG Z X, HUO Y J, *et al.* Tetradic double-network physical crosslinking hydrogels with synergistic high stretchable, self-healing, adhesive, and strain-sensitive properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 98: 169-176.
- [17] GAO Z J, LI Y F, SHANG X L, *et al.* Bio-inspired adhesive and self-healing hydrogels as flexible strain sensors for monitoring human activities[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 106: 110168.
- [18] CAI L L, LIU S, GUO J W, *et al.* Polypeptide-based self-healing hydrogels: Design and biomedical applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 113: 84-100.
- [19] TAYLOR D L, IN HET PANHUIS M. Self-healing hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9060-9093.
- [20] ZUO X L, WANG S F, LE X X, *et al.* Self-healing polymeric hydrogels: Toward multifunctional soft smart materials[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(10): 1262-1280.
- [21] WANG P G, PEI D F, WANG Z B, *et al.* Biocompatible and self-healing ionic gel skin as shape-adaptable and skin-adhering sensor of human motions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125540.
- [22] WU M, PENG Q Y, HAN L B, *et al.* Self-healing hydrogels and underlying reversible intermolecular interactions[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(10): 1246-1261.
- [23] CHANG S Q, WANG B X, LIU Y Z, *et al.* Radiation-assisted preparation of highly conductive, transparent and self-healing hydrogels with triple-network structure[J]. *Polymer*, 2020, 188: 122156.
- [24] DU H Y, WANG J F, XU N, *et al.* Transparent, self-healable, shape memory poly(vinyl alcohol)/ionic liquid difunctional hydrogels assembled spontaneously from polymer solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366: 120226.
- [25] MAO J, LIU Y L, CHEN L J, *et al.* Preparation and properties of a double-crosslinked, high-strength polyvinyl alcohol/acylhydrazone self-healing hydrogel[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2023. DOI: 10.1080/00914037.2022.2163641.
- [26] HUANG H Z, SHEN J X, WAN S, *et al.* Wet-adhesive multifunctional hydrogel with anti-swelling and a skin-seamless interface for underwater electrophysiological monitoring and communication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(9): 11549-11562.
- [27] PARK K Y, ODDE D J, DISTEFANO M D. *Photoresponsive hydrogels for studying mechanotransduction of cells*[M]. New York, NY: Springer US, 2023: 133-153.
- [28] ZHAO J, ZHAO X Y, LENG L F, *et al.* High-stretchable, self-healing, self-adhesive, self-extinguishing, low-temperature tolerant starch-based gel and its application in stimuli-responsiveness[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 307: 120600.
- [29] REN S J, LIANG H Q, SUN P P, *et al.* A tri-responsive and fast self-healing organogel with stretchability based on multiple dynamic covalent bonds[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(4): 1609-1614.
- [30] CHEN S P, FAN Y G, SONG J, *et al.* The remarkable role of hydrogen bond, halogen, and solvent effect on self-healing supramolecular gel[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100719.
- [31] MA W, YANG X, LIU H B, *et al.* Fabrication of thermo and pH-dual sensitive hydrogels with optimized physicochemical properties via host-guest interactions and acylhydrazone dynamic bonding[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 184: 105513.
- [32] LI Y C, LI L L, LI Y, *et al.* Enhancing cartilage repair with optimized supramolecular hydrogel-based scaffold and pulsed electromagnetic field[J]. *Bioactive Materials*, 2023, 22: 312-324.
- [33] ZHANG H T, WU X J, QIN Z H, *et al.* Dual physically cross-linked carboxymethyl cellulose-based hydrogel with high stretchability and toughness as sensitive strain sensors[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 9975-9989.
- [34] CHEN X H, ZHANG H N, CUI J S, *et al.* Enhancing conductivity and self-healing properties of PVA/GEL/OSA composite hydrogels by GO/SWNTs for electronic skin[J]. *Gels*, 2023, 9(2): 155.
- [35] CHENG Y, REN K, HUANG C, *et al.* Self-healing graphene oxide-based nanocomposite hydrogels serve as near-infrared light-driven valves[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 298: 126908.
- [36] GUO M L (郭美玲), WU Y P (武元鹏), YANG Q (杨茜), *et al.* Design strategy and application progress of antifreeze polymer hydrogels[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 5(37): 170-180.
- [37] HUANG J X (黄金鑫), WU C W (吴承伟), YU X G (余小刚), *et al.* Research progress of self-healing hydrogels based on dopamine[J]. *Materials Report (材料导报)*, 2022, 36(8): 193-199.
- [38] LING Q J, LIU W T, LIU J C, *et al.* Highly sensitive and robust polysaccharide-based composite hydrogel sensor integrated with underwater repeatable self-adhesion and rapid self-healing for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(21): 24741-24754.
- [39] HAN L L, LIU M F, YAN B, *et al.* Polydopamine/polystyrene nanocomposite double-layer strain sensor hydrogel with mechanical, self-healing, adhesive and conductive properties[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 109: 110567.
- [40] CHIVERS P R A, SMITH D K. Shaping and structuring supramolecular gels[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(7): 463-478.
- [41] WEISS R G. The past, present, and future of molecular gels. What is the status of the field, and where is it going?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21): 7519-7530.
- [42] DRAPER E R, ADAMS D J. Low-molecular-weight gels: The state of the art[J]. *Chem*, 2017, 3(3): 390-410.
- [43] WANG Z Y, YANG H T, LIANG H B, *et al.* Polydopamine particles reinforced poly(vinyl alcohol) hydrogel composites with fast self healing behavior[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105636.
- [44] XU Z Y, PENG J X, YAN N, *et al.* Simple design but marvelous performances: Molecular gels of superior strength and self-healing properties[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(4): 1091-1099.
- [45] LI S, ZHANG Y, WANG Y L, *et al.* Physical sensors for skin-inspired electronics[J]. *InfoMat*, 2020, 2(1): 184-211.
- [46] LIU Z, XU J, CHEN D, *et al.* Flexible electronics based on inorganic nanowires[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 161-192.