

基于聚乙烯醇/聚吡咯导电有机凝胶的合成及其在 人体活动监测中的应用

马星悦 张媛媛 孙福欣 张凌宇 马崇博*

(东北师范大学化学学院, 分析测试中心, 多酸与网状材料化学教育部重点实验室, 动力电池国家地方联合工程实验室,
纳米生物传感分析吉林省高校重点实验室, 长春 130024)

摘 要 针对传统水凝胶在力学性能和环境稳定性方面的不足, 本研究制备了一种基于聚乙烯醇(PVA)和聚吡咯(PPy)的新型导电有机凝胶, 通过引入二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂, 显著改善了凝胶的机械强度和耐久性。采用红外光谱、热重分析和扫描电子显微镜等表征手段, 考察了材料的结构特征和热稳定性。实验结果表明, 有机凝胶在 8%(m/m) PVA 浓度下表现出最优性能, 其平均孔径为 5.2 μm , 导电率为 0.65 S/cm。将 PVA/PPy 有机凝胶作为可穿戴应变传感器, 展示了优良的灵敏度和响应性, 能够精确检测关节和肌肉的运动, 而且能捕捉脉搏跳动和声带振动等细微的生理信号。此凝胶在室温下放置 48 h 后仍能保持稳定的传感性能, 显示出良好的环境适应性和长期使用潜力。本研究制备的 PVA/PPy 有机凝胶材料为智能医疗、健康监测和人机交互等领域的相关研究工作提供了技术支持, 具有广阔的应用前景。

关键词 导电有机凝胶; 聚乙烯醇; 聚吡咯; 可穿戴应变传感器; 环境稳定性

近年来, 可穿戴电子设备由于其具有柔性、灵活性、便携性和耐用性, 以及与人体皮肤接触的舒适性, 迅速成为研究和应用的热点^[1-5], 为监测人体运动、健康状态和提供个性化医疗保健方案开辟了新路径, 在智能医疗和运动科学等领域展现出广阔的应用前景^[6-7]。在可穿戴电子设备中, 材料的选择至关重要, 尤其是需要直接与皮肤接触的传感器材料。水凝胶因具有独特的柔软质地、优异的可拉伸性和良好的生物相容性, 成为电子皮肤^[8]、软机器人^[9]和可穿戴应变传感器^[10]等领域的理想候选材料。水凝胶不仅可以紧密贴合人体曲线, 还能在拉伸和弯曲等变形过程中保持功能稳定。然而, 传统水凝胶在力学性能和环境稳定性方面存在明显不足。例如, 在自然环境中, 水凝胶容易失水干燥, 导致性能下降; 在低温条件下, 水凝胶容易变脆断裂。这些缺点严重限制了水凝胶在可穿戴应变传感器中的实际应用^[11]。因此, 设计和开发具有优良环境稳定性的新型导电水凝胶, 对于实现性能稳定的可穿戴传感设备至关重要。

为了解决传统水凝胶在力学性能和环境稳定性方面的不足, 近年来, 研究者提出了多种创新的设计策略, 以满足不同环境下的需求。其中一个重要的方法是将有机溶剂引入到水凝胶体系中, 通过改变水凝胶的化学和物理性质增强其环境适应性。常用的有机溶剂包括甘油^[12]、乙二醇^[13]、聚乙二醇^[14]和二甲基亚砜(DMSO)^[15], 这些溶剂能够在不同程度上改善水凝胶的力学性能和环境稳定性。例如, 甘油因具有良好的生物相容性和低挥发性而被广泛用于制备耐低温水凝胶。有研究表明, 在水凝胶中加入适量的甘油可以显著提高其在低温下的弹性和导电性^[16]。此外, 甘油还能够通过减少水分的蒸发延长水凝胶的使用寿命^[17]。乙二醇和聚乙二醇因具有优良的保湿性能和化学稳定性, 被用于制备高拉伸性和耐久性水凝胶。乙二醇可通过与水分子形成氢键, 降低水凝胶的冰点, 防止其在低温下变脆^[18]。聚乙二醇不仅具有类似的效果, 还能够通过调节其分子量和链长, 进一步改善水凝胶的力学性能和生物相容性^[19]。DMSO 是一种常用的生物医学防冻剂, 具有强极性、高沸点和良好的化学稳定性等特性, 可以按任意比例与水互溶, 能够通过与水分子形成氢键, 显著降低水凝胶体系的冰点, 并防止水分的蒸发, 从而提高水凝胶在低温环

2024-06-09 收稿; 2024-06-20 接受

吉林省教育厅科学技术研究项目(No. JJKH20231296KJ)、吉林省科技厅自然科学基金(联合基金项目)(No. YDZJ202201-ZYTS340)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(No. 2412022ZD013)和东北师范大学分析测试中心科研项目资助。

* E-mail: macb806@nenu.edu.cn

境下的弹性和稳定性^[20]。Wang 等^[21]利用 DMSO-H₂O 溶剂体系,结合聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和碳纳米管(CNCS),成功合成了一种离子导电水凝胶。这种水凝胶不仅在低温下保持了良好的弹性和导电性,还展现出优异的响应性和稳定性,可用于监测人体的关节和肌肉运动以及声带和脉搏等微小运动。Li 等^[22]采用简单的一锅法,将 PVA、纤维素纳米纤维(CNF)以及氯化铝六水合物(AlCl₃·6H₂O)溶解在 DMSO-H₂O 的二元溶剂中,成功合成了新型离子导电水凝胶。DMSO 与水分子形成氢键,显著降低了水凝胶的冰点,阻止了水分蒸发,从而增强了水凝胶在低温环境下的弹性和稳定性。Zhou 等^[23]采用丙烯酸(AA)、[2-(甲基丙烯酸甲氧乙基)二甲基-(3-磺酸丙基)氨基甲酸酯](SBMA)和乙二醇甲基醚丙烯酸酯(MEA)的共聚物与天然材料壳聚糖(CS)在 DMSO-H₂O 的有机溶剂体系中共溶,形成三维网络结构。DMSO 通过与水分子形成分子间氢键,有效降低了水凝胶的冰点并防止其在高温下快速蒸发,不仅提高了水凝胶的应用范围,还增强了在极端环境下的稳定性。

导电性是实现水凝胶在可穿戴电子设备中广泛应用的关键因素,因此,在解决了水凝胶力学性能和环境稳定性问题后,导电性成为进一步关注的重点。为了满足此需求,研究者将导电聚合物引入水凝胶结构中,其中,聚吡咯(PPy)作为一种经典的导电聚合物,具有高导电性、化学稳定性和良好的生物相容性,被广泛应用于导电水凝胶的合成^[24-26]。然而,传统水凝胶中的导电聚合物通常是随机分散的,这种结构导致导电性能不均匀和不稳定。为了解决此问题,研究者探索了多种策略优化导电聚合物在水凝胶中的分布和排列,其中一种有效的方法是利用植酸(PA)分子通过质子化作用与 PPy 上的氨基反应,形成交联结构。这种交联结构可在水凝胶内部原位生成网状的导电聚合物网络,避免了导电性纳米粒子的聚集,并为电子传递提供了连续的导电路径^[27]。这种结构不仅提高了水凝胶的导电性,还增强了其稳定性和均匀性。尽管 PPy 和 PA 交联的聚合物网络具有良好的导电性,但其机械性能较差。PPy 和 PA 交联的水凝胶通常较脆,在应变和拉伸条件下容易断裂。为了提高水凝胶的综合性能,需要引入一个柔性的基本骨架增强其机械强度和延展性。PVA 具有良好的生物相容性、长链结构和丰富的羟基功能团,被广泛应用于导电水凝胶体系中^[28-31],成为理想的基体材料。PVA 的长脂肪链结构赋予其良好的柔韧性和延展性,丰富的羟基功能团有助于形成强大的氢键网络,进一步增强水凝胶的机械性能。

本研究以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂、PVA 为基本骨架,通过单宁酸(TA)与 PVA 链之间的氢键作用形成有机凝胶。这种氢键网络不仅加速了凝胶的形成,也提高了其机械性能。为了增强导电性,在其中引入了吡咯(Py)单体,并以过硫酸铵(APS)为聚合反应的引发剂,同时以 PA 分子为导电掺杂剂和交联剂^[32],通过在胶体内部形成 PPy,制备了 PVA/PPy 有机凝胶。PVA/PPy 有机凝胶网络中的有机溶剂既可改善凝胶的机械性能,又可防止水分的流失,显著提高了凝胶材料的环境稳定性。实验结果表明,制备的 PVA/PPy 有机凝胶在多种环境下均表现出良好的稳定性,在可穿戴应变传感器中有较大的应用潜力,在对人体的细微生理信号和运动状态(如脉搏跳动、喉咙活动和关节运动)的准确监测方面显示出良好的传感性能(图 1)。此外, PVA/PPy 有机凝胶在自然环境下放置 48 h 以上仍能保持稳定的传感性能,进一步证明了其良好的环境稳定性和实用性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660E 电化学工作站(上海辰华公司); HITACHI Su8010 扫描电子显微镜(日本日立公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰公司); Color Squid 磁力搅拌器(德国 IKA 公司); NICOLET iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司); BT 125D 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司); 超纯水机(美国密理博公司); DTG-60H 自动差热热重分析仪(日本岛津公司); LGJ-12A 真空冷冻干燥机(北京四环公司)。

Py、TA、PVA (PVA-117, MW~145000)和 APS(分析纯,阿拉丁生化科技有限公司); PA(50%溶液)和 DMSO(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司)。实验用水为超纯水($\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 导电有机凝胶的制备

在 90 ℃ 水浴中,将 PVA 溶解于 DMSO 中,制成 PVA 溶液。在 2 g PVA 溶液(浓度(m/m)分别为 6%、

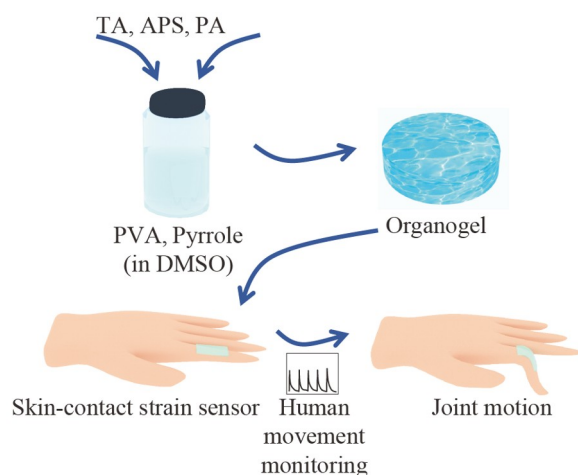


图1 聚乙烯醇/聚吡咯(PVA/PPy)有机凝胶的制备及其在皮肤传感器中的应用示意图

Fig.1 Schematic illustration of the synthesis of polyvinyl alcohol/polypyrrole (PVA/PPy) organogel and its application in epidermal sensors

7%、8%和9%)^[10]中分别加入 0.1 mL Py 单体,搅拌均匀。在 1 mL 水中依次加入 0.150 g TA 和 0.283 g APS,搅拌均匀后加入到上述 PVA 溶液中,继续搅拌,直至混合液澄清,加入 0.92 mL PA 溶液,再次搅拌均匀。将混合液倒入模具中,静置固化 15 min,制得 PVA/PPy 有机凝胶样品,分别命名为 PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy 和 PVA₉/PPy。

1.2.2 导电有机凝胶的表征

将制备好的 PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy 和 PVA₉/PPy 有机凝胶进行冷冻干燥处理,随后研磨成粉末,采用 KBr 压片法制备样品,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行测试,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。同时,分别制备 TA、PA 和 PVA 样品作为对照。

将冷冻干燥后的 4 种凝胶样品在氮气氛围中进行热重分析(TGA),温度范围设定为 40~350 °C,升温速率为 8.0 °C/min,考察样品的热稳定性。

将冷冻干燥后的 4 种凝胶样品在真空下进行喷金处理,利用扫描电子显微镜观察其微观形貌,以分析凝胶的结构和孔隙特性。

1.2.3 导电有机凝胶的稳定性测试

采用宏观观察和传感性能测试相结合的方法评估有机凝胶的稳定性。将凝胶样品放置在实验室环境中 48 h,观察其体积变化。同时,将样品连接到电化学工作站,放置 0、24 和 48 h 后,测试手指弯曲-伸直动作时的电信号变化。此外,将 PVA/PPy 有机凝胶固定在手肘处,进行 120 次弯曲-伸直动作,考察其传感信号的稳定性。

1.2.4 导电有机凝胶的应变传感性能测试

应变传感实验方案已获东北师范大学科技伦理委员会批准(批准文号:MA-2021-0001),并且受试者知情同意。

将 PVA/PPy 有机凝胶裁剪成条状,固定在指关节、手背、肘关节和肱二头肌等部位,并连接到电化学工作站。通过手指弯曲-伸直、手背握拳-放松、手肘弯曲-伸直和肱二头肌收缩-放松等动作,记录不同形变下的电信号变化。采用安培法(*i-t*)进行测试,工作电压为 0.5 V。此外,将凝胶样品黏附在喉咙和手腕处,监测喉咙吞咽、声带振动以及脉搏跳动等微小动作的电信号变化。

2 结果与讨论

2.1 导电有机凝胶的红外光谱表征

凝胶的红外光谱如图 2A 所示,在曲线 1 中,3414.04 cm⁻¹ 处的宽吸收带归属于—OH 的伸缩振动,在 1615.11 和 1534.83 cm⁻¹ 处观察到芳香族 C=C 伸缩振动的特征峰,同时还出现了 C=O 基团在 1715.75 cm⁻¹

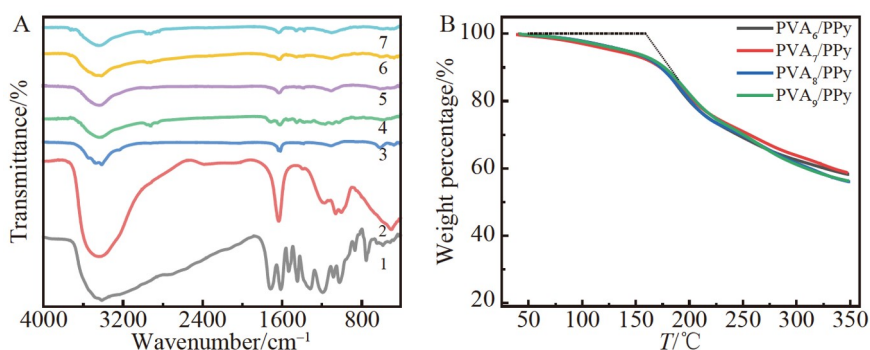


图2 (A)单宁酸(TA)、植酸(PA)、PVA及不同浓度的PVA/PPy有机凝胶的傅里叶变换红外光谱图,其中曲线1~7分别代表TA、PA、PVA、PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy和PVA₉/PPy;(B)PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy和PVA₉/PPy有机凝胶的热重分析曲线图

Fig.2 (A) Fourier transform infrared (FTIR) spectra of tannic acid (TA), phytic acid (PA), PVA, and PVA/PPy organogels. Curve 1~7 represent TA, PA, PVA, PVA₆/PPy, PVA₇/PPy, PVA₈/PPy and PVA₉/PPy, respectively; (B) Thermogravimetric analysis (TGA) curves of PVA₆/PPy, PVA₇/PPy, PVA₈/PPy and PVA₉/PPy organogels

处的伸缩振动峰以及C—O在1192 cm⁻¹处的伸缩振动峰。在900~550 cm⁻¹范围内也显示出苯环中C—H键的变形振动特征峰^[33]。在曲线3中,3415.33 cm⁻¹处的宽吸收带同样属于—OH的伸缩振动,1637.44 cm⁻¹处为C=O(羰基)的伸缩振动,1384.60 cm⁻¹处的谱带是由CH₂摆动引起的,1107.47 cm⁻¹处的峰来源于C—O的伸缩振动和O—H的面内弯曲^[34]。在曲线2中,3443.25 cm⁻¹处的宽吸收带归属于—OH的伸缩振动峰,1635.24 cm⁻¹处的峰为PA的P—OH的伸缩振动,1062.68 cm⁻¹处的峰为P—O—C的伸缩振动^[35]。对于4个PVA/PPy有机凝胶样品(曲线4~7),分别在3444.76、3445.64、3419.71和3447.98 cm⁻¹处观察到—OH和N—H的伸缩振动峰,在2925.82、2923.60、2922.16和2922.65 cm⁻¹处观察到CH₂基团的不对称伸缩振动峰。1631.03、1633.68、1638.17和1638.15 cm⁻¹处的峰归属于吡咯环中的C=C伸缩振动,而1454.85、1455.05、1455.63和1458.73 cm⁻¹处的峰归属于吡咯环中的C—N伸缩振动峰^[32, 36-37]。上述红外光谱结果证实了PVA/PPy有机凝胶的成功制备。

2.2 导电有机凝胶的热重分析

由热重分析曲线(图2B)可知,PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy和PVA₉/PPy有机凝胶的初始失重温度分别为163.92、155.91、155.50和161.23 °C,而质量变化速率最大的温度分别为183.33、195.29、196.50和196.75 °C。热重分析结果表明,不同配比的PVA/PPy有机凝胶在热稳定性上存在差异,但总体上表现出良好的热稳定性。

2.3 导电有机凝胶的扫描电子显微镜表征

从图3的扫描电镜图可以看出,4种凝胶样品均具有多孔结构。其中,PVA₆/PPy有机凝胶的孔洞较大且分布稀疏,平均孔径约为7.0 μm,电导率为0.79 S/cm;而PVA₇/PPy有机凝胶的孔径有所减小,结构也更加致密,平均孔径约为6.1 μm,电导率为0.72 S/cm。随着PVA浓度进一步增加,PVA₈/PPy有机凝胶的孔径进一步缩小至5.2 μm,电导率为0.65 S/cm,而PVA₉/PPy有机凝胶的孔径最小,约为4.1 μm,电导率为0.58 S/cm。总体而言,随着PVA浓度增大,凝胶的孔径逐渐减小,胶体结构显得更加致密。这种变化趋势表明,通过调整PVA浓度,可以有效控制凝胶的孔隙特性和结构紧密度,从而优化其机械性能和应用效果。综合考虑导电性、平均孔径和用料成本等因素,8% PVA浓度对应的样品(PVA₈/PPy)的结构和性能最优,在导电性和机械性能之间达到了良好的平衡,既能提供足够的导电性,又具有良好的结构致密性和稳定性。此外,适中的PVA浓度也有助于控制材料成本,在实际应用中更经济实用。

2.4 导电有机凝胶的可塑性和空气稳定性

为了评估PVA/PPy有机凝胶的可塑性和长期空气稳定性,分别将PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy和PVA₉/PPy倒入圆形模具中,静置固化后,将其从模具中小心剥离。结果表明,PVA₆/PPy和PVA₇/PPy

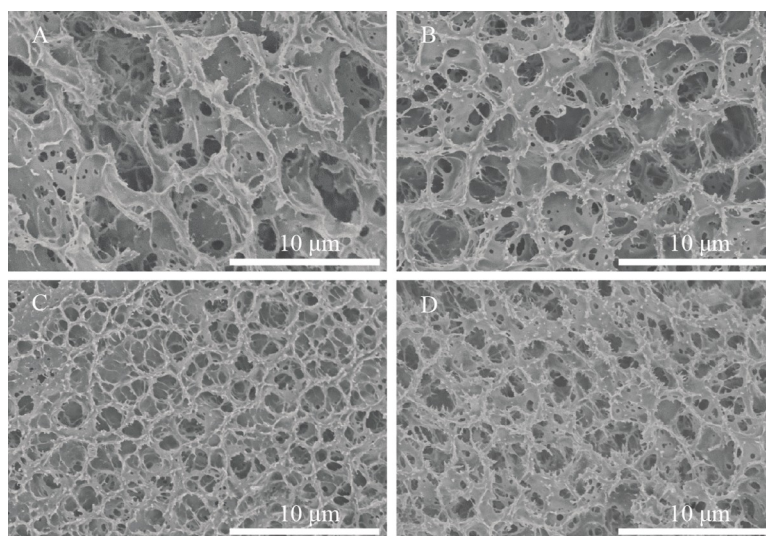


图3 扫描电子显微镜观察到的 PVA/PPy 有机凝胶的微观结构: (A)PVA₆/PPy 有机凝胶; (B)PVA₇/PPy 有机凝胶; (C)PVA₈/PPy 有机凝胶; (D)PVA₉/PPy 有机凝胶

Fig.3 Microstructure of PVA/PPy organogels observed by scanning electron microscopy: (A) PVA₆/PPy organogel; (B) PVA₇/PPy organogel; (C) PVA₈/PPy organogel; (D) PVA₉/PPy organogel

有机凝胶在剥离过程中容易破碎,而 PVA₈/PPy 和 PVA₉/PPy 有机凝胶则表现出更好的整体性和机械性能。综合考虑导电性、平均孔径和用料成本等因素, PVA₈/PPy 有机凝胶综合性能最佳,具有良好的导电性和结构致密性,并且用料成本适中。因此,本研究选择 PVA₈/PPy 有机凝胶进行后续实验。为了考察凝胶材料的可塑性,将 PVA₈/PPy 凝胶混合溶液倒入不同形状的模具中,静置固化 15 min 后,得到各种形状的有机凝胶,如三角形、矩形、五角星和圆形等(图 4)。

为了评估 PVA/PPy 有机凝胶的空气稳定性,将 PVA₈/PPy 有机凝胶样品暴露在自然条件下,每隔 2 h 记录其体积变化情况。图 5 显示了 PVA₈/PPy 有机凝胶在自然条件下放置 24 和 48 h 后的体积变化情况。实验结果表明,得益于 DMSO 在常温下的低挥发性,凝胶材料在室温下表现出较高的稳定性,48 h 内体积无明显变化,但颜色略有加深,这是由于 Py 聚合反应随着时间的推移而逐渐进行^[27,32]。由上述实验结果可知, PVA/PPy 有机凝胶不仅具有良好的可塑性,可以制备成各种形状,而且在空气中长期放置也能保持外观大小和形状的稳定,表现出良好的空气稳定性。

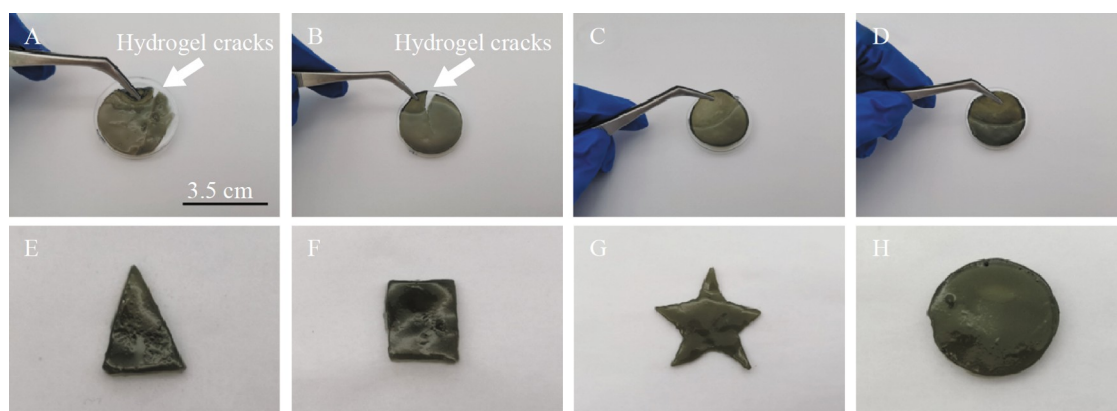


图4 PVA/PPy 有机凝胶的照片: (A~D)PVA₆/PPy、PVA₇/PPy、PVA₈/PPy 和 PVA₉/PPy 有机凝胶的完整性测试; (E~H)分别被制成三角形、矩形、五角星和圆形的 PVA₈/PPy 有机凝胶

Fig.4 Photographs of PVA/PPy organogels: (A~D) Integrity test of PVA₆/PPy, PVA₇/PPy, PVA₈/PPy and PVA₉/PPy organogels; (E~H) PVA₈/PPy organogels shaped into a triangle, rectangle, star, and circle, respectively

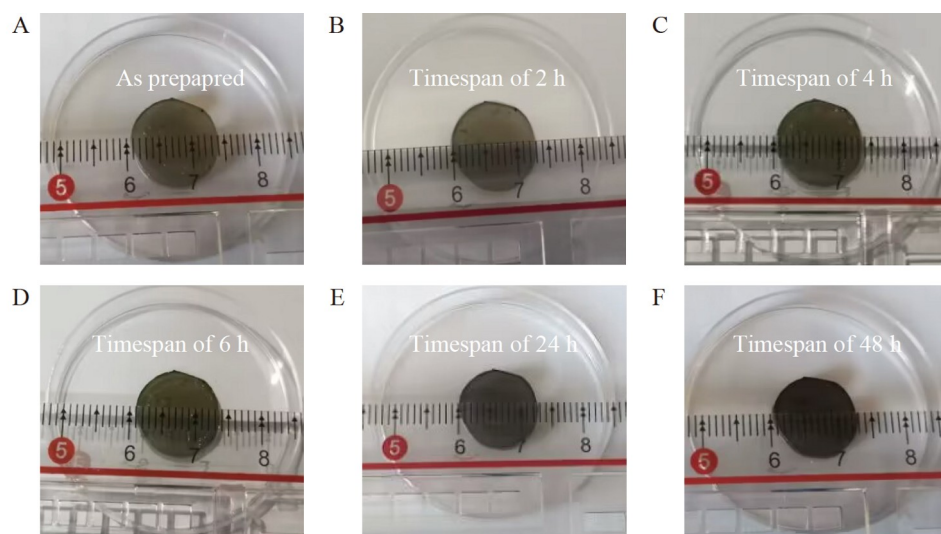


图5 PVA₈/PPy 有机凝胶在自然条件下的稳定性测试: (A~D)每隔 2 h 记录一次 PVA₈/PPy 有机凝胶的体积变化; (E)自然条件下放置 24 h 后的体积变化; (F)自然条件下放置 48 h 后的体积变化

Fig.5 Stability test of PVA₈/PPy organogel under natural conditions: (A~D) Volume changes of PVA₈/PPy organogel recorded every 2 h; (E) Volume change after 24 h under natural conditions; (F) Volume change after 48 h under natural conditions

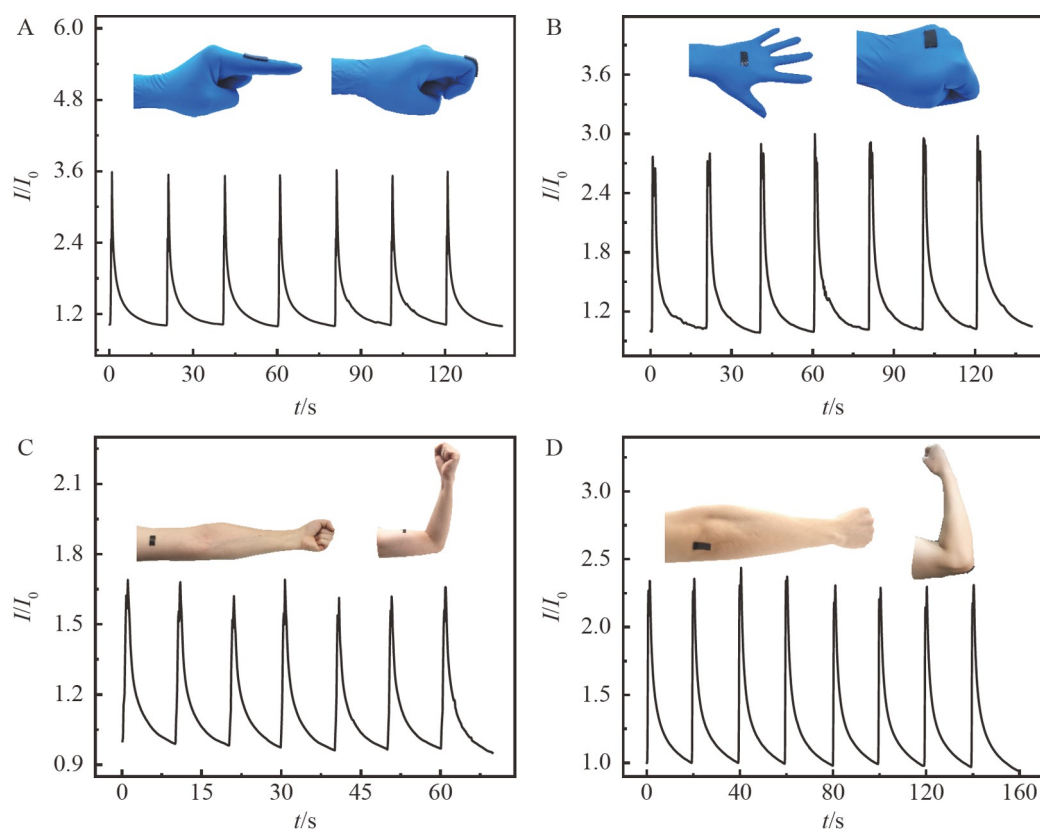


图6 PVA₈/PPy 有机凝胶作为应变传感器的性能测试: (A)手指弯曲-伸直; (B)手背握拳-放松; (C)肌肉收缩-舒张; (D)手肘弯曲-伸直

Fig.6 Performance test of PVA₈/PPy organogel as a strain sensor: (A) Finger bending and straightening; (B) Fist clenching and relaxing; (C) Muscle contraction and relaxation; (D) Elbow bending and straightening

2.5 导电有机凝胶应变传感器及其稳定性测试

将 PVA₈/PPy 有机凝胶用作可穿戴应变传感器,利用胶带将其固定在人体的不同运动部位,以直接监测信号变化。首先,将 PVA₈/PPy 有机凝胶放置在手指上,通过监测手指弯曲-伸直动作时的电流变化来评估其性能。结果表明,当手指弯曲时,电流信号发生显著变化。此外,将凝胶传感器固定在手背、手肘和肱二头肌处,测试其不同运动状态下的响应情况,发现这些部位的运动同样能够引起稳定的电信号变化,证明此传感器具有良好的灵敏度和稳定性(图 6)。值得注意的是, PVA₈/PPy 有机凝胶应变传感器对于有规律的肢体循环动作能够产生稳定的、周期性的信号响应,这对于实际应用具有重要意义。为了进一步验证其性能,将凝胶样品固定在手腕上,成功监测到腕部脉搏跳动的电流信号变化(图 7A)。将传感器放置在喉咙处,监测吞咽动作时的电流响应,结果表明,电流信号具有明显的周期性和稳定性(图 7B)。除了监测人体关节和肌肉运动等幅度较大的动作, PVA₈/PPy 有机凝胶还能够检测到更微小的生理信号,如脉搏跳动和喉部活动。在进一步测试中,将凝胶传感器固定在声带处,监测受试者在发声“嗨”、“你好”、“你好吗”以及“NENU”时的电流变化。结果表明,电流响应曲线具有明显的可

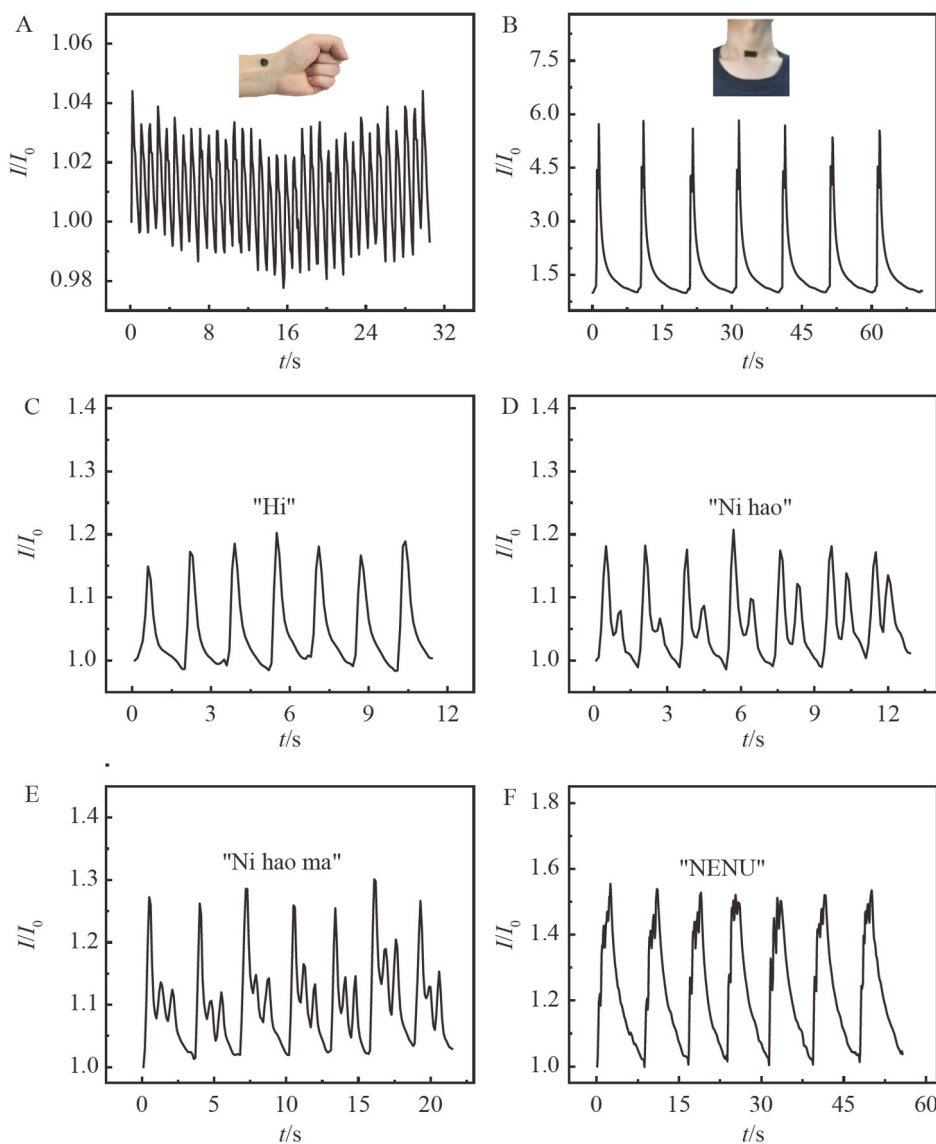


图7 PVA₈/PPy 有机凝胶作为应变传感器的微小动作测试: (A)脉搏; (B)吞咽; (C-F)声带振动,分别发声“嗨”,“你好”,“你好吗”和“NENU”

Fig.7 PVA₈/PPy organogel as a strain sensor for detecting tiny movements: (A) Pulse; (B) Swallowing; (C-F) Vocal cord vibrations corresponding to the words “Hi”, “Ni hao”, “Ni hao ma” and “NENU”

区分性和重复性(图 7C~7F),表明 PVA₈/PPy 有机凝胶对不同发音具有独特的响应能力,在语音识别和人机交互等领域具有潜在的应用价值。

PVA₈/PPy 有机凝胶在室温下放置 0、24 和 48 h 后,仍保持稳定的传感性能。在测试手指弯曲-伸直动作时,电信号没有明显衰减。同样地,在测试手肘弯曲-伸直的 120 次循环动作过程中, PVA₈/PPy 有机凝胶呈现出规律的电信号变化,并且没有显著衰减(图 8)。这些结果进一步验证了此传感器的稳定性和可靠性。

基于上述研究结果, PVA₈/PPy 有机凝胶传感器不仅能够监测人体的关节和肌肉活动,还能精确捕捉脉搏跳动、吞咽和声带振动等细微的生理信号。此传感器具有出色的传感稳定性和可重现性,在开发新型可穿戴应变传感器方面展现出巨大的应用潜力,能够为医疗监测、健康管理和人机交互等领域提供重要的技术支持。

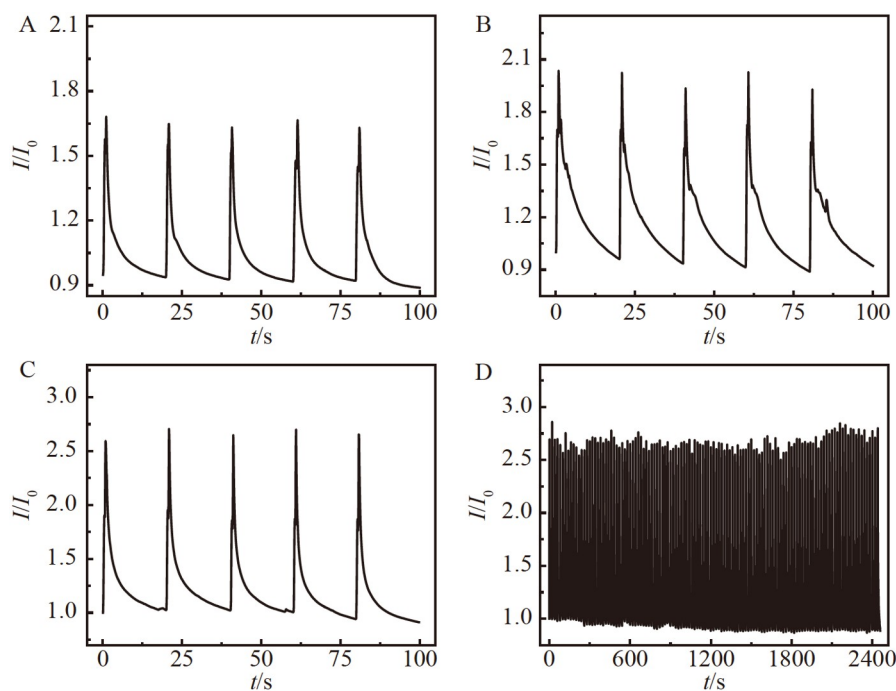


图8 PVA₈/PPy 有机凝胶的长期稳定性测试: (A~C)PVA₈/PPy 有机凝胶在放置 0、24 和 48 h 后对手指弯曲-伸直(90°)的电信号变化; (D)PVA₈/PPy 有机凝胶在手肘弯曲-伸直(150°)120 次循环测试中的信号响应

Fig.8 Long-term stability test of PVA₈/PPy organogel: (A~C) Electrical signal changes during finger bending and straightening (90°) after 0, 24 and 48 h; (D) Signal response during 120 cycles of elbow bending and straightening (150°) for PVA₈/PPy organogel

3 结论

本研究成功合成了基于 PVA 和 PPy 的导电有机凝胶,并全面评估了其在可穿戴应变传感器中的应用潜力。实验结果表明,8% PVA 浓度下制备的有机凝胶具有最优性能,平均孔径为 5.2 μm ,导电率为 0.65 S/cm,在机械性能和导电性之间达到了良好的平衡。红外光谱和热重分析验证了有机凝胶的化学结构和热稳定性,扫描电子显微镜表征揭示了凝胶的多孔结构及其随 PVA 浓度变化的趋势。作为应变传感器,此材料展现了良好的灵敏度和响应性,能够精确检测关节和肌肉的运动以及细微的生理信号,如脉搏跳动和声带振动,且信号重复性和稳定性良好。值得注意的是, PVA/PPy 有机凝胶在室温放置 48 h 后仍能保持稳定的传感性能,进一步证明了其出色的环境适应性和长期使用潜力。综上, PVA/PPy 导电有机凝胶在可穿戴电子设备领域具有广阔的应用前景,为未来的智能医疗、健康监测和人机交互等领域的相关研究提供了重要的技术支持和创新材料的解决方案。

References

- [1] LIM H R, KIM H S, QAZI R, KWON Y T, JEONG J W, YEO W H. *Adv. Mater.* , 2020, 32(15): 1901924.
- [2] WANG L, LUO Y, SONG Y, HE X, XU T, ZHANG X. *ACS Nano*, 2024, 18(4): 3468-3479.
- [3] WANG L, XU T, HE X, ZHANG X. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(41): 14938-14945.
- [4] WANG L, ZHOU M, XU T, ZHANG X. *Chem. Eng. J.* , 2022, 433: 134625.
- [5] YI J, XIANYU Y. *Adv. Funct. Mater.* , 2022, 32(19): 2113012.
- [6] RAY T, CHOI J, REEDER J, LEE S P, ARANYOSI A J, GHAFARI R, ROGERS J A. *Curr. Opin. Biomed. Eng.* , 2019, 9: 47-56.
- [7] ZHENG Y, TANG N, OMAR R, HU Z, DUONG T, WANG J, WU W, HAICK H. *Adv. Funct. Mater.* , 2021, 31(51): 2105482.
- [8] CHEN K, LIANG K, LIU H, LIU R, LIU Y, ZENG S, TIAN Y. *Nano-Micro Lett.* , 2023, 15(1): 102.
- [9] CHEN Y, ZHANG Y, LI H, SHEN J, ZHANG F, HE J, LIN J, WANG B, NIU S, HAN Z, GUO Z. *Nano Today*, 2023, 49: 101764.
- [10] BI Y, SUN M, ZHANG Y, SUN F, DU Y, WANG J, ZHOU M, MA C B. *Adv. Healthc. Mater.* , 2024, 13(7): 2302810.
- [11] WEI Y, JIANG S, LI J, LI X, LI K, LI J, FANG Z. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(15): 8491-8500.
- [12] RONG L, ZHAO W, FAN Y, ZHOU Z, ZHAN M, HE X, YUAN W, QIAN C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(49): 55075-55087.
- [13] WEN J, TANG J, NING H, HU N, ZHU Y, GONG Y, XU C, ZHAO Q, JIANG X, HU X, LEI L, WU D, HUANG T. *Adv. Funct. Mater.* , 2021, 31(21): 2011176.
- [14] LIU S, TIAN X, ZHANG X, XU C, WANG L, XIA Y. *Chin. Chem. Lett.* , 2022, 33(4): 2205-2211.
- [15] LIU J, CHEN Z, CHEN Y, REHMAN H U, GUO Y, LI H, LIU H. *Adv. Funct. Mater.* , 2021, 31(24): 2101464.
- [16] GUO M, YAN J, YANG X, LAI J, AN P, WU Y, LI Z, LEI W, SMITH A T, SUN L. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(12): 7935-7945.
- [17] KARYDIS-MESSINIS A, MOSCHOVAS D, MARKOU M, TSIRKA K, GIOTI C, BAGLI E, MURPHY C, GIANNAKAS A E, PAIPETIS A, KARAKASSIDES M A, AVGEROPOULOS A, SALMAS C E, ZAFEIROPOULOS N E. *Gels*, 2023, 9(11): 844.
- [18] CHEN Y, OZAKI Y, CZARNECKI M A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2013, 15(42): 18694-18701.
- [19] BAKAIC E, SMEETS N M B, HOARE T. *RSC Adv.* , 2015, 5(45): 35469-35486.
- [20] LI Y, CHENG Q, DENG Z, ZHANG T, LUO M, HUANG X, WANG Y, WANG W, ZHAO X. *Polymers*, 2024, 16(7): 971.
- [21] WANG H, LI Z, ZUO M, ZENG X, TANG X, SUN Y, LIN L. *Carbohydr. Polym.* , 2022, 280: 119018.
- [22] LI M, CHEN D, SUN X, XU Z, YANG Y, SONG Y, JIANG F. *Carbohydr. Polym.* , 2022, 284: 119199.
- [23] ZHOU Z, YUAN W. *Composites, Part A*, 2023, 172: 107603.
- [24] OMIDIAN H, CHOWDHURY S D. *Gels*, 2023, 9(7): 549.
- [25] WANG X, LI X, ZHAO L, LI M, LI Y, YANG W, REN J. *Soft Matter*, 2021, 17(36): 8363-8372.
- [26] ZHU T, NI Y, BIESOLD G M, CHENG Y, GE M, LI H, HUANG J, LIN Z, LAI Y. *Chem. Soc. Rev.* , 2023, 52(2): 473-509.
- [27] PAN L, YU G, ZHAI D, LEE H R, ZHAO W, LIU N, WANG H, TEE B C K, SHI Y, CUI Y, BAO Z. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* , 2012, 109(24): 9287-9292.
- [28] FANG H, WANG J, LI L, XU L, WU Y, WANG Y, FEI X, TIAN J, LI Y. *Chem. Eng. J.* , 2019, 365: 153-164.
- [29] LUO Y L, WEI Q B, XU F, CHEN Y S, FAN L H, ZHANG C H. *Mater. Chem. Phys.* , 2009, 118(2-3): 329-336.
- [30] NGUYEN T H, KIM Y H, SONG H Y, LEE B T. *J. Biomed. Mater. Res., Part B*, 2011, 96B(2): 225-233.
- [31] PERESIN M S, VESTERINEN A H, HABIBI Y, JOHANSSON L S, PAWLAK J J, NEVZOROV A A, ROJAS O J. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2014, 131(11): 40334.
- [32] PAN L, CHORTOS A, YU G, WANG Y, ISAACSON S, ALLEN R, SHI Y, DAUSKARDT R, BAO Z. *Nat. Commun.* , 2014, 5(1): 3002.
- [33] GE W, CAO S, SHEN F, WANG Y, REN J, WANG X. *Carbohydr. Polym.* , 2019, 224: 115147.
- [34] HONG K H. *Polym. Bull.* , 2017, 74(7): 2861-2872.
- [35] LAI F, FANG Z, CAO L, LI W, LIN Z, ZHANG P. *Ionics*, 2020, 26(6): 3015-3025.
- [36] MAHMUD H N M E, KASSIM A, ZAINAL Z, YUNUS W M M. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2006, 100(5): 4107-4113.
- [37] RODRÍGUEZ A M O, MARTÍNEZ C J P, CASTRO T D, ORTEGA M M C, FÉLIX D E R, GARCÍA J R. *Polym. Bull.* , 2020, 77(3): 1217-1232.

Synthesis of Polyvinyl Alcohol/Polypyrrole Conductive Organogel and Its Application in Human Activity Monitoring

MA Xing-Yue, ZHANG Yuan-Yuan, SUN Fu-Xin, ZHANG Ling-Yu, MA Chong-Bo^{*}

(Key Laboratory of Nanobiosensing and Nanobioanalysis at Universities of Jilin Province, National & Local United Engineering Laboratory for Power Batteries, Key Laboratory of Polyoxometalate and Reticular Material Chemistry of Ministry of Education, Analysis and Testing Center, Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract To address the shortcomings of traditional hydrogels in terms of mechanical performance and environmental stability, a new conductive organogel based on polyvinyl alcohol (PVA) and polypyrrole (PPy) was prepared in this study. By introducing dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent, the mechanical strength and durability of the gel were significantly improved. Various characterization techniques, including infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy were used to characterize this conductive organogel. The experimental results showed that the prepared organogel exhibited optimal performance at PVA concentration level of 8% (*m/m*), with an average pore size of 5.2 μm and a conductivity of 0.65 S/cm. As a wearable strain sensor, the PVA/PPy organogel demonstrated excellent sensitivity and responsiveness, capable of precisely detecting joint and muscle movements as well as subtle physiological signals such as pulse and vocal cord vibrations. Notably, the gel maintained stable sensing performance even after 48 h at room temperature, showing outstanding environmental adaptability and long-term use potential. This innovative material design provided robust technical support for smart healthcare, health monitoring, and human-machine interaction, showing broad application prospects.

Keywords Conductive organogel; Polyvinyl alcohol; Polypyrrole; Wearable strain sensor; Environmental stability
(Received 2024-06-09; accepted 2024-06-20)

Supported by the Science and Technology Research Project from Education Department of Jilin Province, China (No. JJKH20231296KJ), the Natural Science Foundation of Science and Technology Department of Jilin Province (Joint Fund Project) (No. YDZJ202201ZYTS340), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2412022ZD013) and the Program of Analysis and Test Center, Northeast Normal University.