

引用格式: 巫舒, 嵇俊, 苏浩源, 等. 壳聚糖导电水凝胶在功能性柔性应变传感器中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(8): 87-97.

WU Shu, JI Jun, SU Haoyuan, et al. Research progress in application of chitosan conductive hydrogels for functional flexible strain sensors[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(8): 87-97.

壳聚糖导电水凝胶在功能性柔性应变传感器中的应用研究进展

Research progress in application of chitosan conductive hydrogels for functional flexible strain sensors

巫舒¹, 嵇俊¹, 苏浩源¹, 安淑雅¹, 曾冬冬^{2*}

(1 上海理工大学 健康科学与工程学院, 上海 200093;

2 上海健康医学院 医疗器械学院, 上海 201318)

WU Shu¹, JI Jun¹, SU Haoyuan¹, AN Shuya¹, ZENG Dongdong^{2*}

(1 School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2 College of Medical Instrumentation, Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China)

摘要: 壳聚糖水凝胶具有优异的可降解性和生物相容性, 已成为构筑柔性应变传感器的重要材料。基于壳聚糖导电水凝胶的柔性应变传感器具有超强的环境适应力, 广泛应用于健康监测、植入式设备等生物医学领域中。本文综述了壳聚糖导电水凝胶的制备方法和导电机制, 总结了壳聚糖导电水凝胶在耐低温型、自修复型及自黏型的功能性柔性应变传感器中的应用现状, 最后指出制备工艺的优化、新材料的应用、人工智能化是壳聚糖导电水凝胶柔性应变传感器未来的重点研究方向, 旨在为柔性应变传感器多功能应用的进一步发展提供理论基础和实践指导。

关键词: 壳聚糖; 导电水凝胶; 制备; 柔性应变传感器; 应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000164

中图分类号: TB332; TN04 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)08-0087-11

Abstract: Chitosan hydrogel with excellent degradability and biocompatibility has become an important material for constructing flexible strain sensors. Flexible strain sensors based on chitosan conductive hydrogels have superb environmental adaptability and are widely used in biomedical fields such as health monitoring and implantable devices. The preparation method and conductive mechanism of chitosan-based conductive hydrogels were reviewed. The current status of chitosan-based conductive hydrogels in low temperature resistant, self-repairing, and self-adhesive functional flexible strain sensors was summarized. Finally, it is pointed out that the optimization of the preparation process, the application of new materials, and the use of artificial intelligence are the key research directions for the future of chitosan-based conductive hydrogels for flexible strain sensors, aiming to provide theoretical foundations and practical guidance for the further development of multifunctional applications of flexible strain sensors.

Key words: chitosan; conductive hydrogel; preparation; flexible strain sensor; application

柔性应变传感器是一种能够测量物体应变的传感器, 它具有柔软、可弯曲和轻薄便携的特点, 可以与被测量对象紧密贴合, 在物体的表面或者内部对应变进行实时测量^[1-4]。柔性应变传感器需要具有多功能性的可拉伸弹性体, 此弹性体需满足力学可拉伸性、

高灵敏度、操作稳定性以及在承受大小形变时能保持稳定的电导率。传统柔性应变传感器的导电弹性体主要有金属薄膜、碳基材料、导电聚合物等, 这类导体通常柔韧性有限, 不能承受大尺度的应变^[5-7]。在这方面, 具有三维弹性聚合物网络结构的导电水凝胶拥有

独特的优势,其通常由天然高分子或合成高分子构成,通过引入交联的聚合物基质和导电填料组成导电水凝胶,赋予水凝胶导电性,因其特有的多孔网络结构、高透明性、优异的生物相容性等优势,成为构建柔性应变传感器的新兴材料^[8-10]。

壳聚糖(chitosan,CS)是一种天然高分子多糖,主要是由葡萄糖经 β -(1,4)-糖苷键连接而成的线性生物聚合物^[11]。壳聚糖是一种天然阳离子聚合物,而大多数多糖都是中性的或者带有阴离子电荷。壳聚糖的这种特性允许与其他合成聚合物或带负电荷的天然聚合物形成多层结构或静电络合物^[12]。壳聚糖常见于海洋生物(如虾、蟹、贻贝等)的外壳和真菌细胞壁中,也可以在甲壳类动物的外壳中脱乙酰化制备^[13]。壳聚糖可再生、无毒且可降解,具有优异的抗菌性能、成膜能力、螯合能力和吸收能力等,能够广泛地应用于不同领域^[14-17]。壳聚糖拥有的这些性质主要是由其包含的三个官能团所赋予:一个氨基($-\text{NH}_2$)和两个

羟基($-\text{OH}$)^[18]。这三种官能团使壳聚糖水凝胶的构造成为可能。壳聚糖水凝胶是由壳聚糖分子构建的三维网络结构。当壳聚糖溶液加入交联剂(如硫酸铵、戊二醛等^[19-21])时,交联剂与壳聚糖分子发生反应,形成交联点,从而使壳聚糖分子相互连接形成一个连续的凝胶结构。这种凝胶具有高度的保水性和可重塑性,可以在水中吸收大量的水分,并且可以通过改变交联度来调节水凝胶的物理性质。通过采用不同的材料修饰壳聚糖水凝胶,其在低温、水下环境也可以进行运动监测,具有较强的稳定性、抗冻性,能够在不同的环境下监测人体的生理情况,包括各个关节处的大幅度运动以及呼吸、脉搏、脸部运动等小幅度运动^[22]。本文主要介绍了导电壳聚糖水凝胶的构造与导电机理,总结了壳聚糖导电水凝胶在柔性应变传感器的构建(包括自黏型、耐低温型及自修复型)(图1),最后展望了壳聚糖水凝胶柔性应变传感器的未来发展方向。



图1 壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器的功能特性

Fig. 1 Functional properties of chitosan conductive hydrogel-based flexible strain sensors

1 壳聚糖水凝胶的设计与制备

壳聚糖作为自然界中存在的唯一的碱性多糖,是一种无毒可降解的化合物,当其与其他通过共价或者非共价键合成的生物材料结合时,会形成各种多功能

的水凝胶,成为一种在生物医学领域十分有应用前景的材料^[23-25]。壳聚糖分子上的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 可以与水分子形成氢键产生静电作用,让水分子能够在水凝胶内部形成水合层,使其保持水润状态,这赋予壳聚糖水凝胶良好的湿润性。壳聚糖水凝胶对环境pH值

的响应性比较强,壳聚糖酸性水溶液遇到碱性环境会迅速形成水凝胶。在酸性条件下,壳聚糖分子上的 $-\text{NH}_2$ 部分发生负电离,使水凝胶带有正电荷;而在碱性条件下, $-\text{NH}_2$ 部分会接受质子,使水凝胶带负电荷。这种 pH 响应使得壳聚糖水凝胶在不同环境中具有可调控的特性^[26]。因此,制备壳聚糖水凝胶的方法主要有化学交联法与物理交联法^[27-28]。

1.1 化学交联法

化学交联法可以通过调节交联剂的浓度、反应时间和温度等参数来控制水凝胶的交联程度,制备的水凝胶具有高可控性和良好的力学性能^[29]。壳聚糖水凝胶的化学交联制备法主要分为共轭反应法、自由基聚合反应法和酶促法。

1.1.1 共轭反应法

共轭反应交联水凝胶成为近年来的热点。共轭反应包括席夫碱反应、迈克尔加成反应和 Diels-Alder 加成反应^[30]。席夫碱反应是一种简单绿色的共轭反应交联水凝胶的方式。亚胺键($-\text{N}=\text{CH}-$),通常称为席夫碱,是最常用作交联壳聚糖水凝胶的共价键。醛基可以与壳聚糖的氨基形成共价亚胺键。单醛因其价格低廉,生物相容性优良,也常被用作制备壳聚糖水凝胶的交联剂^[31]。而二醛,尤其是戊二醛(GA),是壳聚糖基生物材料最常用的交联剂。GA 是一种具有活性羰基分子的有机化合物,可以与其他分子发生共价交联反应。其与壳聚糖之间的交联反应是通过亲核加成反应实现的。在酸性条件下,GA 中的一 CHO 可以与壳聚糖中的一 NH_2 发生加成反应产生凝胶。Song 等^[32]使用 GA 交联葡萄糖氧化酶、金属-有机钌多面体和壳聚糖制备了 GVCS 杂化水凝胶。该水凝胶表现出良好的杀菌效果和细胞相容性,并且它可以有效地促进伤口的愈合,对于水凝胶在临床应用中的抗菌治疗具有重要意义。

1.1.2 自由基聚合反应法

自由基聚合可以通过加热、紫外线辐射、高能辐射、电解和等离子体引发产生^[33-35]。辐射交联法通常会使用较高分子量的壳聚糖,通过将壳聚糖样品暴露在辐射源下进行辐射交联反应。在辐射过程中,辐射能量会引起壳聚糖分子内部的链断裂和交联反应,从而形成水凝胶。常用的辐射源有紫外光照射器、电子束辐照器、 γ 射线辐照器等。He 等^[36]将季铵化壳聚糖引入由紫外光引发自由基聚合产生的丙烯酰胺和 1-乙烯基咪唑共聚物网络中,再将这种双网络水凝胶浸入 FeCl_3 溶液中制造了具有多个物理网络的 $\text{P}(\text{AAm-co-VI})/\text{QCS-Fe}^{3+}$ 离子水凝胶。金属配位在 Fe^{3+} 和 CS 官能团的一 OH 和一 $\text{NH}-$ 之间形成。水凝胶网络

中的金属络合构筑了第三重物理网络,为水凝胶体系提供了良好的力学性能。多重物理交联网络可以使 $\text{P}(\text{AAm-co-VI})/\text{QCS-Fe}^{3+}$ 离子水凝胶具有良好的力学性能、快速回弹和抗疲劳性能,其断裂韧度可达 654.4 kJ/m^3 ,在 253% 压缩应变下,断裂强度达到 1.8 kPa ,抗压强度达到 4.8 MPa 。网络中大量的 Fe^{3+} 和 Cl^- 大幅度提高了水凝胶的离子导电性。同时,与水分子的氢键抑制了晶体的形成,提高了水凝胶的抗冻性,扩大了导电水凝胶的应用空间。Raza 等^[37]通过电子束辐照合成了羧甲基壳聚糖和聚乙烯基吡咯烷酮基水凝胶应用于药物递送。随着辐照剂量的增加,凝胶含量从 78% (质量分数,下同) 增加到 87%;而且无论辐射剂量如何,该水凝胶都具有良好的细胞活力和抗癌功效。药物释放分析显示,抗生素药物的释放率超过 90%。这种水凝胶具有双重性质,既能治疗癌细胞,又能以可控方式释放药物治疗特定疾病。这些性质都使该水凝胶在不同的生物医学应用中具有极大的价值。

1.1.3 酶促法

酶催化的水凝胶的反应通常比较温和,一直受到广泛的关注。酶作为催化剂,在适宜的温度和 pH 值下可以促使交联剂与壳聚糖发生反应,形成交联结构。交联反应可以通过酶的作用使交联剂中的官能团与壳聚糖分子上的官能团之间发生结合,形成壳聚糖分子间的连接,促成壳聚糖水凝胶的形成^[38]。由于酶的底物特异性,可以避免光引发剂或有机溶剂介导的反应产生的副反应或毒性;而且酶催化反应在正常生理条件下具有温和性,能够使无法承受恶劣化学条件的天然聚合物交联^[39]。Zhou 等^[40]在辣根过氧化物酶/过氧化氢($\text{HRP}/\text{H}_2\text{O}_2$)的催化下制备了儿茶酚改性 CS-C 水凝胶,用于大鼠模型的软骨缺损修复。研究表明,这种水凝胶具有良好的流变特性、膨胀特性和生物相容性,并且可以促进骨间充质干细胞的体外增殖和软骨分化,为修复软骨缺损提供了一种新型策略。

1.2 物理交联法

物理交联的水凝胶的三维网络结构主要是由分子间相互作用形成的。物理交联法制备水凝胶的方法主要有循环冻融法、静电相互作用、氢键相互作用与疏水作用^[41]。

1.2.1 循环冻融法

循环冻融法近年来成为最常用的物理交联方法。该方法主要是在水溶液中混合聚合物,然后在低温条件下冷冻,之后在室温条件下解冻,以此重复几个循环,促进聚合物链之间的物理相互作用。在凝胶化的

最初阶段,会形成聚合物链的聚合部分和非聚合部分,这是因为分子内的氢键作用产生网络结构,当壳聚糖水溶液冷冻时,分子链的运动减弱,分子链的接触时间变长,促进内层/分子间羟基之间氢键发生缔合。使用冻融法时,往往会引入几种可以与壳聚糖水溶液形成氢键的聚合物(包括淀粉^[42]、藻酸盐^[43]、聚乙烯醇^[44]等)。Khorasani等^[45]采用冻融法制备聚乙烯醇/壳聚糖/纳米氧化锌纳米复合材料,随着冻融次数的增加,水凝胶的孔径减小,孔隙率和伤口液体吸收增加,弹性模量和拉伸强度增大。经过抗菌特性、生物相容性和体外伤口愈合测试,该水凝胶能够充分地治疗伤口。CS水凝胶的溶胀率主要受CS含量、循环冷冻次数和温度的影响,Figueroa-Pizano等^[46]通过改变冷冻条件和组成来制备CS-PVA水凝胶,研究发现水凝胶的孔径会随着壳聚糖含量的增加而增大,而较低的温度或更长的冷冻时间会导致更高的孔隙率和更小的孔隙。

1.2.2 静电相互作用

壳聚糖是一种阳离子多糖聚合物材料,壳聚糖的阳离子氨基会与带负电荷的分子和阴离子发生静电相互作用,采用低分子量离子制备的交联聚合物基质往往简单温和,这种离子交联的水凝胶可以通过相互作用改变材料的性质。许多低分子量离子已被证实可以与壳聚糖混合形成凝胶,如硫酸盐^[47]、柠檬酸盐^[48]和磷酸盐^[49]等。Liang等^[50]通过自由基聚合和浸泡,开发了一种新型的聚(丙烯酸酰胺-co-丙烯酸)- Fe^{3+} 和壳聚糖- SO_4^{2-} 双离子物理交联水凝胶。该水凝胶中丰富的 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子构建坚韧而坚固的双离子网络的同时赋予水凝胶高导电性,制备的水凝胶具有高拉伸强度(5.1 MPa)、较大应变能力(1225%)与弹性(1.13 MPa)、高韧性(32.1 MJ/m³)、高导电性(3.7 S/m)以及快速自修复性能。Wei等^[51]通过一步法制备了基于不同分子量的壳聚糖与柠檬酸交联的水凝胶,验证了柠檬酸是制备中、高分子量壳聚糖水凝胶的有效溶剂和交联剂,随着壳聚糖分子量的增加,水凝胶的理化性质得到增强。通过引入钆离子,与水凝胶分子链的羟基和磺酸基团形成配位和静电相互作用,增强水凝胶的性能,Hu等^[52]制备的复合壳聚糖水凝胶具有较好的力学性能。断裂伸长率高达1471%,在80%压缩应变时的抗压强度为1.7 MPa,并且该水凝胶在拉伸和压缩100次循环后仍能保持稳定。

1.2.3 氢键相互作用

氢键是氢原子与氟、氧、氮等电负性高原子之间的一种特殊的分子间或分子内相互作用^[53]。在壳聚糖水凝胶中,氢键参与聚合物链之间和聚合物与水分

子之间的相互作用,巧妙的物理相互作用氢键的存在能够赋予壳聚糖水凝胶优异的力学性能^[54]。早在2000年时,Qu等^[55]通过接枝不同料比的D,L-乳酸和乙醇酸合成了物理交联壳聚糖水凝胶。这种物理交联是由水凝胶侧链与主链之间的氢键相互作用而形成。由于在水凝胶制备过程中的含水量变化会显著影响壳聚糖在凝胶网络中的氢键和链缠结,Pan等^[56]提出了一种通过调控含水量来优化壳聚糖水凝胶支架力学性能和降解速率的有效策略。

然而,氢键相互作用是一种弱相互作用,强度比正常的共价键要低,由单氢键组成的水凝胶通常力学性能较差,不能满足应用需求,因此,氢键往往与其他作用协同进行^[57]。文献报道由香草素作为交联剂制备的自修复型壳聚糖水凝胶^[58],香兰素的醛基通过席夫碱反应与一个壳聚糖分子的氨基反应,其羟基与另一个壳聚糖分子中的羟基或氨基形成氢键,构建了一种可逆的网络结构。该水凝胶的自愈作用主要来源于席夫碱键的重构,其氢键在室温下相对稳定。为了开发具有高机械强度的水凝胶,多重物理交联水凝胶^[59]、多重化学交联水凝胶近年来被广泛研究。Zhang等^[60]制备了在氧化石墨(GO)存在下的聚乙烯醇/壳聚糖双交联超分子水凝胶。一方面,GO纳米片通过带正电的聚乙烯醇、壳聚糖和带负电的GO之间的静电相互作用诱导物理网络的形成。另一方面,聚乙烯醇链采用循环冻融法通过氢键连接形成了另一个物理网络。该研究表明聚乙烯醇/壳聚糖水凝胶在GO存在下不仅具有自修复性,并且还具有pH响应性和温度依赖性。

1.2.4 疏水作用

疏水作用通常比氢键相互作用强^[61]。在低温条件下,聚合物极性基团与水分子间的氢键容易导致聚合物溶解,而在高温条件下,聚合物链之间的疏水作用占主导地位。这些水凝胶系统在生物医学和制药方面发挥着重要作用^[62-64]。Ding等^[65]采用一步N-酰化反应设计合成了紫外交联注射用戊烯基壳聚糖,掺入的戊烯基可通过紫外线辐射并通过结合终止作用交联形成疏水链,从而产生强疏水作用,将多余的水挤出水凝胶,最终在生物温度下形成“非膨胀”状态。此外,该水凝胶在体外无细胞毒性,能够作为图案化微凝胶和原位形成水凝胶用于体内微创治疗。

综上所述,不同的制备方法可以调控壳聚糖水凝胶的结构、性能和应用领域。化学交联制备法制备壳聚糖水凝胶高效率的同时,也会导致水凝胶网络不均匀,在加载过程中耗散能力较差,水凝胶通常在低应变下断裂,表现出较差的断裂强度等问题。同样,通

过物理交联的壳聚糖水凝胶具有优异力学性能的同时,也会存在对原材料性能要求较高等问题。进一步研究这些方法在壳聚糖水凝胶制备中的影响机制,将有助于优化制备工艺,提高水凝胶的性能,并拓展其在医学、生物工程等领域的应用前景。表 1 为壳聚糖导电水凝胶的制备策略。

表 1 壳聚糖导电水凝胶的制备策略
Table 1 Strategies for the preparation of chitosan conductive hydrogels

Preparation method		Advantage	Limitation
Chemical crosslinking	Conjugation reaction	Efficiency, specificity, stability	Complex reaction conditions, generation of impurities, limited selectivity
	Radical polymerization	Simple operation, efficient preparation, controllability	Degree of polymerization is not easy to control, generating free radical by-products, high cost
	Enzymatic method	Mild reaction conditions, biocompatible, environmentally friendly	Reaction is slow and the enzyme is unstable
Physical crosslinking	Freeze-thaw method	Easy to operate, controllable, low cost	Structural instability, uneven size and distribution of hydrogel pores, not suitable for all materials
	Electrostatic interaction	Highly controllable, wide range of applications, high efficiency	Poor stability and high demands on raw material properties
	Hydrogen bonding interaction	Stable, no catalyst required, biocompatible	Slow reaction speeds, difficult structural control, limited range of applications
	Hydrophilic interaction	Hydrophobicity, biocompatibility, structure modulation	Affects water absorption, reduces bioactivity and degradability, complex preparation

2 壳聚糖水凝胶导电机制

根据导电方式的不同,导电水凝胶分为离子导电型(图 2(a),(b))和电子导电型(图 2(c),(d))。离子导电水凝胶是一种由离子交换基团与水分子网络构成的材料,可以在水溶液中形成稳定的三维网络结构,这种网络结构具有较高的弹性和可重塑性,能够实现材料的多次形变和恢复。此外,离子导电水凝胶具有较高的保水性和渗透性,可以吸附和释放水分,在生物医学领域等具有重要的应用潜力。而电子导电水凝胶具有良好的可拉伸性和高弹性,可以根据需要设计出任意的形状,常被用于修复组织缺损、制备人工血管和人工心脏等。

2.1 离子导电型

对于离子导电水凝胶,其内部网络中具有丰富的自由离子,一般有两种制备方式:(1)直接掺杂电解质(酸、碱、盐、两性电解质);(2)引入聚电解质。

最常见的离子导电水凝胶的制备方式是直接引入电解质。Zhang 等^[66]通过简单的浸泡法设计了一种具有高拉伸强度和导电性的自修复双网络离子导电 PAA/GO-Fe³⁺/CS 水凝胶。导电性来源于浸泡后存在的 Fe³⁺, Na⁺ 和 Cl⁻。该水凝胶在宽线性范围内表现出高灵敏度和长期的电稳定性,可以用来制作柔性应变传感器,并成功应用于人体运动监测。

聚电解质复合水凝胶是一种新兴的离子导电水

凝胶,由水中非共价相互作用的带相反电荷的聚电解质制成。Song 等^[67]提出一种氢键网络致密化策略,用于制备由阴离子 Fe³⁺ 配位聚丙烯酸网络(Fe-PAA)和阳离子 Fe³⁺ 配位壳聚糖网络(Fe-CS)组成的高拉伸和耐变形的 DHB-Fe/CS/PAA 水凝胶。得益于盐浸渍活化 Fe-PAA 和 Fe-CS 网络之间致密的氢键网络,所制备的水凝胶具有高导电性、较大的拉伸强度(0.34 MPa)、高拉伸性(1370%)、耐冻性和自修复性。

2.2 电子导电型

对于电子导电型水凝胶,导电性往往是由掺杂的导电填料赋予的,这些导电填料主要包括两类:(1)导电纳米填料(银纳米线、MXene、碳纳米管(CNTs)、石墨烯等);(2)本征导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)。

Xia 等^[68]利用壳聚糖网络与羧基功能化多壁碳纳米管离子交联,聚丙烯酰胺网络通过疏水作用交联,制备了一种由聚丙烯酰胺/壳聚糖混合网络组成的多功能导电 HPAAm/CS-c-MWCNT 杂化水凝胶。聚丙烯酰胺网络与壳聚糖碳纳米管网络通过物理缠结和氢键相互作用进一步交联。由于动态交联的网络能够有效消散能量,因此获得的水凝胶具有优异的柔韧性和自愈能力。此外,添加羧基功能化的多壁碳纳米管使该水凝胶能够组装成可穿戴的应变传感器,监测人体运动以及生理信号,包括关节运动,呼吸模式

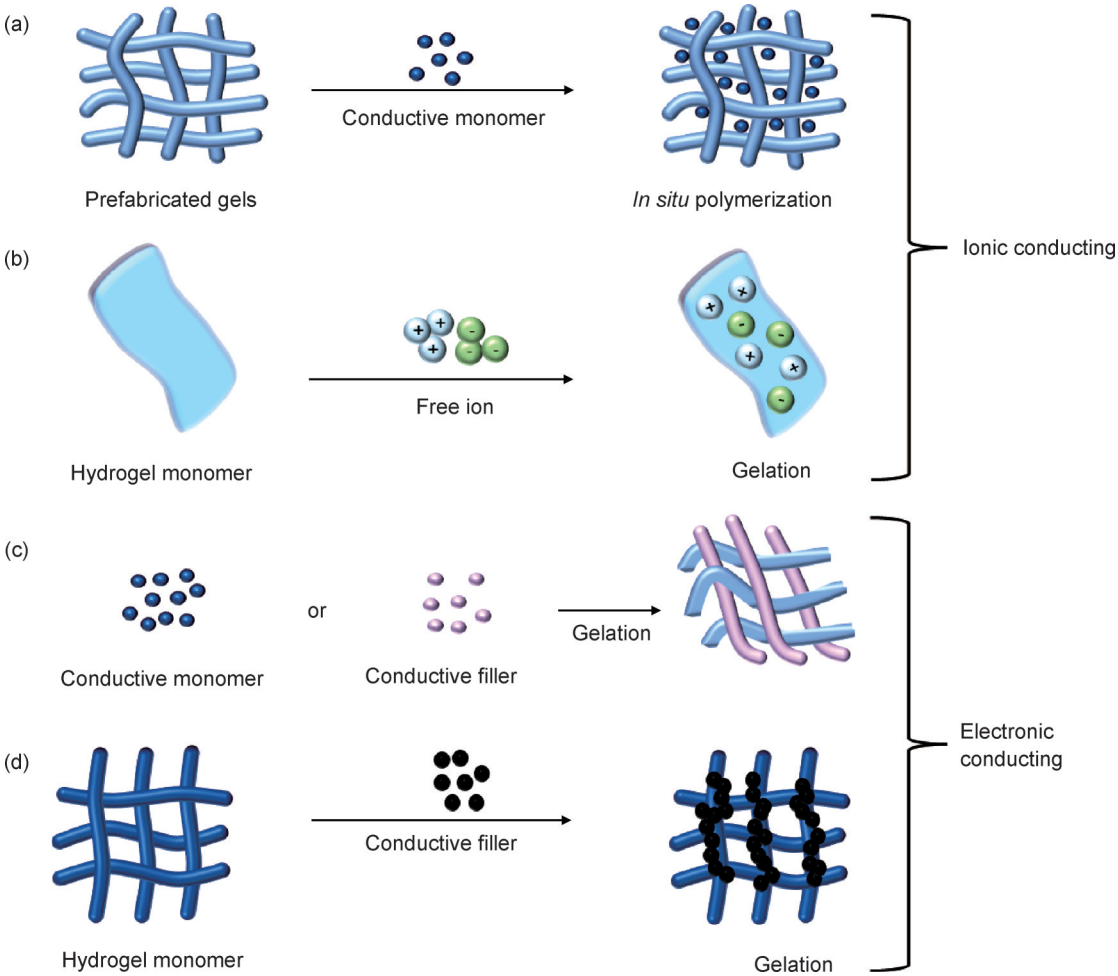


图2 壳聚糖水凝胶的主要导电策略
(a),(b)离子导电型;(c),(d)电子导电型
Fig. 2 Main conductive strategies of chitosan hydrogels
(a),(b)ionic conducting;(c),(d)electronic conducting

和轻微的血液脉动。

随着导电水凝胶的进一步发展,出现了离子和电子混合导电水凝胶。Zhang 等^[69]通过将化学交联聚丙烯酰胺和物理交联羧甲基壳聚糖接枝聚苯胺网络相结合,制备了离子/电子双导电 PAM/CMCS-g-PANI/Ag DN 水凝胶。该水凝胶具有高拉伸性、可重复黏附性、抗菌活性和生物相容性,同时还具有高灵敏性和稳定的电气性能。将其组装成可穿戴柔性应变传感器后,即使没有外部电源,也能用于人体运动监测。壳聚糖导电水凝胶的汇总列于表 2^[66-69]。

3 壳聚糖导电水凝胶构建的柔性应变传感器

近年来,壳聚糖导电水凝胶的制备方法、材料层出不穷,使得壳聚糖导电水凝胶被进一步开发,正是这些多功能壳聚糖导电水凝胶的存在,赋予柔性应变传感器更广泛的应用领域。本节总结了壳聚糖导电水凝胶在耐低温型、自修复型及自黏型柔性应变传感器的构建,并对应性地总结了壳聚糖导电水凝胶柔性应变传感器的水凝胶基底、导电网络、灵敏因子 (gauge factor, GF) 以及传感器的优势。

表 2 壳聚糖导电水凝胶的汇总
Table 2 Summary of chitosan conductive hydrogels

Hydrogel	Conductive method	Conductive filler	Conductivity/(S·m ⁻¹)	Reference
PAA/GO-Fe ³⁺ /CS hydrogel	Ionic	Fe ³⁺ , Na ⁺ and Cl ⁻	13. 8	[66]
DHB-Fe/CS/PAA hydrogel	Ionic	Anionic and cationic Fe ³⁺ coordinated	0. 24	[67]
HPAAm/CS-c-MWCNT hydrogel	Electronic	c-MWCNT	≈0. 85	[68]
PAM/CMCS-g-PANI/Ag DN hydrogel	Electronic	Polyaniline	0. 045	[69]

3.1 耐低温型柔性应变传感器

水是凝胶的主要成分,一旦低于水的冰点,凝胶就会冻结并失去透明度、柔韧性和导电性等,这大大限制了凝胶在全天候条件下的应用。因此,已开发大量策略来制备耐低温的水凝胶,包括在凝胶中掺入盐或浸泡高浓度盐溶液,依靠溶液的共融性能降低凝胶的接近温度^[70];添加有机溶剂抑制水分子的结晶,常用的有机溶液有二甲基亚砜、甘油等^[71];此外,添加离子液体也可以赋予凝胶耐低温性能^[72]。

应对水凝胶在实践中需要满足导电性、机械强度和耐低温性的挑战,Diao等^[73]通过将壳聚糖-聚(丙烯酸-共丙烯酰胺)复合凝胶浸入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中,制备了壳聚糖-聚(丙烯酸-丙烯酰胺)双网络凝胶。由于加入了无机盐,赋予该凝胶优异的导电性和耐低温性。这种双网络凝胶制备的柔性应变传感器能够在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下正常工作,表现出优异的力学性能并且具有稳定性。

Liu等^[74]利用具有双重动态交联(壳聚糖物理网络和离子配位 $[\text{CO}_2\text{LFe}^{\text{III}}]$)的离子导电壳聚糖-聚(丙烯酸-丙烯酰胺)双网络凝胶构建了一种应变和压力传感器。凝胶内部游离离子使其具有优异的导电性和耐低温性。在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 情况下,采用该凝胶组装的传感器在检测压力、各种形变(拉伸、压缩和弯曲)和人体运动时,能够表现出循环稳定性和良好的耐久性。该壳聚糖水凝胶传感器的构建为较宽温度范围内具有循环稳定性和良好耐久性的高灵敏度应变和压力凝胶传感器提供了一个很好的平台。

甘油(Gly)是一种具有高生物相容性、高沸点、低挥发性的多元醇,可以显著降低水溶液的蒸汽压,从而降低水的凝固点,是耐低温型凝胶最常用的二元有机溶剂。Zeng等^[75]通过壳聚糖链中的丙烯酸单体原位聚合,再与 AlCl_3 和Gly配位制备了一种多功能双网络PAA@CS-Al/Gly凝胶,这种凝胶基于链缠结、氢键相互作用,表现出优异的力学性能,同时具有良好的抗疲劳性和优异的黏合性能。由于甘油的存在,该凝胶表现出出色的耐低温性,即使在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍能保持柔韧性和导电性,因此,其可用作柔性应变传感器,用于监测极端低温条件下的人体运动。

3.2 自修复型柔性应变传感器

对于导电凝胶柔性应变传感器来说,机械寿命是一个至关重要的问题,柔性应变传感器数据收集的准确性、稳定性与外部环境(包括温度、湿度、压力等)以及凝胶的机械寿命密切相关。自修复型导电凝胶柔性应变传感器应运而生。自修复聚合物最早

是由White等^[76]在2001年提出,自修复聚合物的研究主要分为两个方向,即外在型和内在型。本征自修复聚合物的原理是一种通过可逆共价键的化学作用或可逆非共价键的物理作用来完成的修复过程。亚胺键、二硫键、酰基肼键和硼酸酯键主要使用的是动态共价键。使用的非共价键主要包括主客体相互作用、金属配位、疏水相互作用、氢键和离子键。

由于丙烯酸和羧甲基壳聚糖之间的氢键相互作用,Liu等^[77]以羧甲基壳聚糖、丙烯酸和碱性钙基膨润土为原料制备了一种导电双网络ACBt-PAA/CMCs凝胶。该凝胶表现出优异的自修复性能,即74 h后其拉伸强度能够恢复到3.1%,并且其断裂应力和应变可以在 $0.039\sim 0.93\text{ MPa}$ 和 $564\%\sim 2900\%$ 范围内轻松调节。基于聚(β -环糊精)与金刚烷的主客体结合并且通过席夫碱键与O-羧甲基壳聚糖交联,Ren等^[78]制备了基于O-羧甲基壳聚糖和聚乙烯醇的OPPC凝胶柔性应变传感器,用于监测人体和器官活动。硼砂被用作通过硼酸酯键交联聚乙烯醇的第二交联剂。凝胶的导电性是由碳纳米管赋予的。所制备的凝胶由于硼酸酯键的存在,具有快速自愈能力,愈合效率在15 s内高达 $97\%\sim 103\%$ 。Hu等^[79]以透明质酸和壳聚糖作为主要骨架制备了HC-KG导电凝胶。采用酰肼基团修饰透明质酸,醛基团修饰壳聚糖,以促进透明质酸和壳聚糖之间形成可靠的交联。引入KCl赋予该凝胶体系导电和防冻性能。该凝胶优异的自修复性能来源于凝胶内部的可逆脰交联、离子交联和氢键交联。

3.3 自黏型柔性应变传感器

柔性应变传感器用于检测人体运动情况时,往往需要将其贴附在人体表面,这就要求凝胶具有黏附性,能够与皮肤无缝接触,精确检测微弱的信号。

单宁酸中含有丰富的邻苯二酚、邻-特里酚基团,经常被用作赋予凝胶黏附性的添加剂。Li等^[80]以壳聚糖为基质,通过丙烯酰胺原位聚合制备了一种具有自愈合性能和自黏性的(PAM@CS/TA-Fe)离子导电凝胶。通过引入单宁酸(还原剂)和 Fe^{3+} (氧化剂)之间发生的氧化还原反应,实现了超快聚合,能够在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下1 min内制备出凝胶。该复合凝胶中存在的多个协同可逆配位键和多个氢键作用使其具有良好的黏附性,PAM@CS/TA-Fe凝胶柔性应变传感器可与人体皮肤紧密结合,实现对人体明显的关节运动和轻微运动的实时监测。通过引入核碱基和蛋白质赋予壳聚糖水凝胶黏附性,Jin等^[81]将壳聚糖和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸引入聚丙烯酰胺网络,通过一锅法成功制备了一种强韧、透明、具有自黏性的

P(AMPS/AAm)-CS水凝胶,该水凝胶剥离强度达到798 N/m,能够紧紧地黏附在金属、玻璃、皮肤、橡胶等材料表面。壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器的汇总列于表3^[73-75,77-81]。

表 3 壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器的汇总
Table 3 Summary of chitosan conductive hydrogel-based flexible strain sensors

Hydrogel	Conductive filler	GF	Advantage	Reference
Chitosan-poly (acrylic acid-co-acrylamide) double network hydrogel	Fe ₂ (SO ₄) ₃		Compressibility(98%),excellent anti-fatigue performance and low temperature resistance	[73]
CS-P(AM-co-AA) DN hydrogel	FeCl ₃	400%,GF=6.6;−20℃,280%,GF=3.9	Prominent tensile performance, supercompressibility, extraordinary elasticity, fast self-recovery capacity, remarkable fatigue resistance (1000 cycles) and low temperature resistance	[74]
PAA@CS-Al/Gly hydrogel	AlCl ₃	0%-100%,GF=1.48;100%-300%,GF=2.72;300%-700% GF=4.63	Exhibited excellent mechanical properties,good fatigue resistance, excellent adhesion performance, stable conductivity and high sensitivity	[75]
ACBt-PAA/CMCs hydrogel	ACBt		Excellent conductivity, self-healing, and antibacterial properties	[77]
OPPC hydrogel	CNTs		Rapid self-healing, good adhesion to tissue, stable electrical conductivity, cytocompatibility, antibacterial activity and certain tensile properties	[78]
HC-KG hydrogel	KCl	−20℃,GF=64.37	Excellent mechanical property, low water loss, and freeze-tolerance	[79]
PAM@CS/TA-Fe hydrogel	FeCl ₃ ·6H ₂ O		Good sensing performance,excellent adhesion performance and good self-healing property	[80]
P(AMPS/AAm)-CS hydrogel	KPS	GF=7.08	Adhesion (the peel strength reaches 798 N/m), mechanical property (the breaking strength and strain can reach 111 kPa and 2839%) and electrical conductivity (conductivity up to 0.0848 S/cm)	[81]

4 结束语

壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器作为新兴的柔性应变传感器技术,广泛应用于健康监测等生物医学应用中。目前,化学交联法与物理交联法是壳聚糖导电水凝胶的主要制备方法。其中,化学交联制备法制备壳聚糖水凝胶效率高但其力学性能较差,物理交联法制备其力学性能优异但对原材料的要求高,需要进一步探讨制备壳聚糖水凝胶的影响机制以提高水凝胶的性能。壳聚糖导电水凝胶根据导电机制分为离子导电型和电子导电型。近年来,功能性的壳聚糖导电水凝胶被进一步开发。应对低温环境,制造了耐低温型壳聚糖导电水凝胶柔性应变传感器。通过可逆共价键的化学作用或可逆非共价键的物理作用,壳聚糖导电水凝胶表现出优异的自修复性能。此外,自黏型壳聚糖导电水凝胶可以充分贴合在人体皮肤表面精确检测信号。这些功能性的壳聚糖导电水凝胶拓展了柔性应变传感器的应用区间,为医疗监测和软机器人领域提供新的机遇和发展。

然而,当前的壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器仍存在一些挑战和问题。如,在长时间的使用过程中可能会受到环境因素(湿度、温度变化)影响,导致传感器的性能降低或失效;另外,如何实现壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器的规模化生产以及如何降低制备成本也是难点。因此,壳聚糖导电水凝胶基柔性应变传感器在以下方面有待深入研究:(1)持续优化壳聚糖导电水凝胶的制备工艺,包括材料选择、溶剂体系、工艺参数等,以探索更高效、节能环保的制备方法。(2)探索自供电壳聚糖基柔性应变传感器的可能性并应用于实际,同时进一步加强壳聚糖导电水凝胶柔性应变传感器的灵敏度、稳定性及耐用性。(3)开发生物质基聚合物制备壳聚糖导电水凝胶,增强柔性应变传感器的生物相容性和生物可降解性。(4)结合人工智能技术,可以实现传感器数据的智能分析和处理,提高柔性应变传感器的准确性和实时性。利用人工智能算法可以实现传感器数据的快速处理和精确解读,为柔性应变传感器在智能健康检测、智能穿戴设备等领域的应用提供更加可靠的支持。

参考文献

- [1] ZHU J, ZHU M, SHI Q, et al. Progress in TENG technology—a journey from energy harvesting to nanoenergy and nanosystem [J]. *EcoMat*, 2020, 2(4): e12058.
- [2] LIU L, NIU S, ZHANG J, et al. Bioinspired, omnidirectional, and hypersensitive flexible strain sensors[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(17): 2200823.
- [3] ZHU J, WEN H, ZHANG H, et al. Recent advances in biodegradable electronics—from fundament to the next-generation multifunctional, medical and environmental device [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 35: e00530.
- [4] 金欣, 畅旭东, 王闻宇, 等. 基于聚二甲基硅氧烷柔性可穿戴传感器研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(11): 13-24.
JIN X, CHANG X D, WANG W Y, et al. Research progress in flexible wearable strain sensors based on polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(11): 13-24.
- [5] SHU J, YANG R, CHANG Y, et al. A flexible metal thin film strain sensor with micro/nano structure for large deformation and high sensitivity strain measurement [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 879: 160466.
- [6] KANOUN O, BOUHAMED A, RAMALINGAME R, et al. Review on conductive polymer/CNTs nanocomposites based flexible and stretchable strain and pressure sensors [J]. *Sensors*, 2021, 21(2): 341.
- [7] 崔烨璇, 全雅娜, 刘伟东, 等. 纤维素基水凝胶的构建及其应用 [J]. *材料工程*, 2023, 51(9): 37-51.
CUI Y X, TONG Y N, LIU W D, et al. Construction and application of cellulose-based hydrogel [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(9): 37-51.
- [8] TANG L, WU S, QU J, et al. A review of conductive hydrogel used in flexible strain sensor [J]. *Materials*, 2020, 13(18): 3947.
- [9] ZHANG J, ZHANG Q, LIU X, et al. Flexible and wearable strain sensors based on conductive hydrogels [J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(18): 2663-2678.
- [10] 吴晓芳, 陈凯, 张德坤. 可降解水凝胶作为关节软骨修复材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(2): 12-22.
WU X F, CHEN K, ZHANG D K. Research progress in degradable hydrogels as articular cartilage repair materials [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(2): 12-22.
- [11] BHATTARAI N, GUNN J, ZHANG M. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2010, 62(1): 83-99.
- [12] ABD EL-HACK M E, EL-SAADONY M T, SHAFI M E, et al. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: a review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 2726-2744.
- [13] DING S, WANG Y, LI J, et al. Progress and prospects in chitosan derivatives: modification strategies and medical applications [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 89: 209-224.
- [14] CARPA R, FARKAS A, DOBROTA C, et al. Double-network chitosan-based hydrogels with improved mechanical, conductive, antimicrobial, and antibiofouling properties [J]. *Gels*, 2023, 9(4): 278.
- [15] FAN P, ZENG Y, ZALDIVAR-SILVA D, et al. Chitosan-based hemostatic hydrogels: the concept, mechanism, application, and prospects [J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1473.
- [16] TAHERIAZAM A, ENTEZARI M, FIROUZ Z M, et al. Eco-friendly chitosan-based nanostructures in diabetes mellitus therapy: promising bioplatfroms with versatile therapeutic perspectives [J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 115912.
- [17] EIVAZZADEH-KEIHAN R, NORUZI E B, MEHRBAN S F, et al. Review: the latest advances in biomedical applications of chitosan hydrogel as a powerful natural structure with eye-catching biological properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(6): 3855-3891.
- [18] DUTTA P K, DUTTA J, TRIPATHI V S. Chitin and chitosan: chemistry, properties and applications [J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, 63: 20-31.
- [19] CHEN Q, QI Y, JIANG Y, et al. Progress in research of chitosan chemical modification technologies and their applications [J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(8): 536.
- [20] WAHBA M I. Enhancement of the mechanical properties of chitosan [J]. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 2020, 31(3): 350-375.
- [21] CHEN S, HUANG J, ZHOU Z, et al. Highly elastic anti-fatigue and anti-freezing conductive double network hydrogel for human body sensors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(17): 6162-6172.
- [22] WANG Z, LIU J, ZHANG J, et al. Novel chemically cross-linked chitosan-cellulose based ionogel with self-healability, high ionic conductivity, and high thermo-mechanical stability [J]. *Cellulose*, 2020, 27(9): 5121-5133.
- [23] PEERS S, MONTEBAULT A, LADAVIÈRE C. Chitosan hydrogels incorporating colloids for sustained drug delivery [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 275: 118689.
- [24] TIAN B, LIU J. Smart stimuli-responsive chitosan hydrogel for drug delivery: a review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123902.
- [25] RAJABI M, MCCONNELL M, CABRAL J, et al. Chitosan hydrogels in 3D printing for biomedical applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 260: 117768.
- [26] DU H, LIU M, YANG X, et al. The design of pH-sensitive chitosan-based formulations for gastrointestinal delivery [J]. *Drug Discovery Today*, 2015, 20(8): 1004-1011.
- [27] AKHTAR M F, HANIF M, RANJHA N M. Methods of synthesis of hydrogels: a review [J]. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2016, 24(5): 554-559.
- [28] PITA-LÓPEZ M L, FLETES-VARGAS G, ESPINOSA-ANDREWS H, et al. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: a state-of-the-art review [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 145: 110176.
- [29] ORYAN A, KAMALI A, MOSHIRI A, et al. Chemical cross-linking of biopolymeric scaffolds: current knowledge and future directions of crosslinked engineered bone scaffolds [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 678-688.
- [30] LU C H, YU C H, YEY Y C. Engineering nanocomposite hydrogels using dynamic bonds [J]. *Acta Biomaterialia*, 2021, 130: 66-79.

- [31] MEDELLÍN-CASTILLO N A, ISAACS-PÁEZ E D, RODRÍGUEZ-MÉNDEZ I, et al. Formaldehyde and tripolyphosphate cross-linked chitosan hydrogels: synthesis, characterization and modeling [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 2293-2304.
- [32] SONG J, ZHANG C, KONG S, et al. Novel chitosan based metal-organic polyhedrons/enzyme hybrid hydrogel with antibacterial activity to promote wound healing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119522.
- [33] EKE G, MANGIR N, HASIRCI N, et al. Development of a UV crosslinked biodegradable hydrogel containing adipose derived stem cells to promote vascularization for skin wounds and tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2017, 129: 188-198.
- [34] PEI M, MAO J, XU W, et al. Photocrosslinkable chitosan hydrogels and their biomedical applications[J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 2019, 57(18): 1862-1871.
- [35] CAI Z, MO Z, ZHOU Q, et al. PDGF-AA loaded photocrosslinked chitosan-based hydrogel for promoting wound healing [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 129091.
- [36] HE Z, ZHOU Z, YUAN W. Highly adhesive, stretchable, and antifreezing hydrogel with excellent mechanical properties for sensitive motion sensors and temperature-/humidity-driven actuators [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33): 38205-38215.
- [37] RAZA M A, LIM Y M, LEE S W, et al. Synthesis and characterization of hydrogels based on carboxymethyl chitosan and poly (vinylpyrrolidone) blends prepared by electron beam irradiation having anticancer efficacy, and applications as drug carrier for controlled release of drug[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 258: 117718.
- [38] MOREIRA TEIXEIRA L S, FEIJEN J, VAN BLITTERSWIJK C A, et al. Enzyme-catalyzed crosslinkable hydrogels: emerging strategies for tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(5): 1281-1290.
- [39] WANG H, LUO Z, WANG Y, et al. Enzyme-catalyzed formation of supramolecular hydrogels as promising vaccine adjuvants [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1822-1829.
- [40] ZHOU S, BEI Z, WEI J, et al. Mussel-inspired injectable chitosan hydrogel modified with catechol for cell adhesion and cartilage defect repair[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(7): 1019-1030.
- [41] MUIR V G, BURDICK J A. Chemically modified biopolymers for the formation of biomedical hydrogels[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10908-10949.
- [42] BAGHAIE S, KHORASANI M T, ZARRABI A, et al. Wound healing properties of PVA/starch/chitosan hydrogel membranes with nano zinc oxide as antibacterial wound dressing material[J]. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 2017, 28(18): 2220-2241.
- [43] SZEKALSKA M, SOSNOWSKA K, WRÓBLEWSKA M, et al. Does the freeze-thaw technique affect the properties of the alginate/chitosan glutamate gels with posaconazole as a model antifungal drug? [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(12): 6775.
- [44] WANG W, ZHANG H, SHEN J, et al. Facile preparation of magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogel beads with excellent adsorption ability *via* freezing-thawing method[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 553: 672-680.
- [45] KHORASANI M T, JOORABLOO A, ADELI H, et al. Design and optimization of process parameters of polyvinyl (alcohol)/chitosan/nano zinc oxide hydrogels as wound healing materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207: 542-554.
- [46] FIGUEROA-PIZANO M D, VÉLAZ I, PENAS F J, et al. Effect of freeze-thawing conditions for preparation of chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogels and drug release studies[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 476-485.
- [47] WANG B, LIU J, ZHANG P, et al. Trifunctional microgel-mediated preparation and toughening of printable high-performance chitosan hydrogels for underwater communications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 10075-10083.
- [48] LI K, YANG X, DONG X, et al. Easy regulation of chitosan-based hydrogel microstructure with citric acid as an efficient buffer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 300: 120258.
- [49] TSAI M L, CHANG H W, YU H C, et al. Effect of chitosan characteristics and solution conditions on gelation temperatures of chitosan/2-glycerophosphate/nanosilver hydrogels [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(4): 1337-1343.
- [50] LIANG Y, YE L, SUN X, et al. Tough and stretchable dual ionically cross-linked hydrogel with high conductivity and fast recovery property for high-performance flexible sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 1577-1587.
- [51] WEI B, ZOU J, PU Q, et al. One-step preparation of hydrogel based on different molecular weights of chitosan with citric acid [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(9): 3826-3834.
- [52] HU X, CHEN S, WANG H, et al. Samarium hydrate double-network chitosan composite hydrogels with anti-freezing, water retention and fatigue resistance for mechanical strain sensors[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 190: 105624.
- [53] YANG J, CHEN Y, ZHAO L, et al. Constructions and properties of physically cross-linked hydrogels based on natural polymers [J]. *Polymer Reviews*, 2023, 63(3): 574-612.
- [54] LV A, LV X, TIAN S, et al. Tough, self-healing, and antimicrobial hydrogel sensors based on hydrogen-bonded, cross-linked chitosan and MWCNTs [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(8): 6452-6462.
- [55] QU X, WIRSÉN A, ALBERTSSON A C. Novel pH-sensitive chitosan hydrogels: swelling behavior and states of water [J]. *Polymer*, 2000, 41(12): 4589-4598.
- [56] PAN P, WANG J, WANG X, et al. Physically cross-linked chitosan gel with tunable mechanics and biodegradability for tissue engineering scaffold[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128682.
- [57] JING H, HUANG X, DU X, et al. Facile synthesis of pH-responsive sodium alginate/carboxymethyl chitosan hydrogel beads promoted by hydrogen bond [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118993.
- [58] XU C, ZHAN W, TANG X, et al. Self-healing chitosan/vanil-

- lin hydrogels based on Schiff-base bond/hydrogen bond hybrid linkages[J]. *Polymer Testing*, 2018, 66: 155-163.
- [59] YANG J, LI M, WANG Y, et al. High-strength physically multi-cross-linked chitosan hydrogels and aerogels for removing heavy-metal ions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(49): 13648-13657.
- [60] ZHANG Z, LI T, LIU Y, et al. Supramolecular hydrogel of poly(vinyl alcohol)/chitosan: a dual cross-link design[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(6): 2186-2194.
- [61] SKOPINSKA-WISNIEWSKA J, DE LA FLOR S, KOZLOWSKA J. From supramolecular hydrogels to multifunctional carriers for biologically active substances[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(14): 7402.
- [62] MARTIN L. Sustained buccal delivery of the hydrophobic drug denbufylline using physically cross-linked palmitoyl glycol chitosan hydrogels[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2003, 55(1): 35-45.
- [63] GOSECKA M, GOSECKI M, JAWORSKA-KRYCH D. Hydrophobized hydrogels: construction strategies, properties, and biomedical applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(25): 2212302.
- [64] WANG X, NAKAMOTO T, DULIŃSKA-MOLAK I, et al. Regulating the stemness of mesenchymal stem cells by tuning micropattern features[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(1): 37-45.
- [65] DING H, LI B, LIU Z, et al. Nonswelling injectable chitosan hydrogel *via* UV crosslinking induced hydrophobic effect for minimally invasive tissue engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 252: 117143.
- [66] ZHANG Y, LI M, HAN X, et al. High-strength and highly electrically conductive hydrogels for wearable strain sensor[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 769: 138437.
- [67] SONG H, SUN Y, ZHU J, et al. Hydrogen-bonded network enables polyelectrolyte complex hydrogels with high stretchability, excellent fatigue resistance and self-healability for human motion detection[J]. *Composites Part B*, 2021, 217: 108901.
- [68] XIA S, SONG S, 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.
- [69] ZHANG H, SHEN H, LAN J, et al. Dual-network polyacrylamide/carboxymethyl chitosan-grafted-polyaniline conductive hydrogels for wearable strain sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 295: 119848.
- [70] ZHANG X, MA X, HOU T, et al. Inorganic salts induce thermally reversible and anti-freezing cellulose hydrogels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7366-7370.
- [71] LYU J, ZHOU Q, WANG H, et al. Mechanically strong, freeze-resistant, and ionically conductive organohydrogels for flexible strain sensors and batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(9): 2206591.
- [72] CHEN M, WANG W, FANG J, et al. Environmentally adaptive polysaccharide-based hydrogels and their applications in extreme conditions: a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241: 124496.
- [73] DIAO Q, LIU H, YANG Y. A highly mechanical, conductive, and cryophylactic double network hydrogel for flexible and low-temperature tolerant strain sensors[J]. *Gels*, 2022, 8(7): 424.
- [74] LIU H, WANG X, CAO Y, et al. Freezing-tolerant, highly sensitive strain and pressure sensors assembled from ionic conductive hydrogels with dynamic cross-links[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 25334-25344.
- [75] ZENG L Y, WANG X C, WEN Y, et al. Anti-freezing dual-network hydrogels with high-strength, self-adhesive and strain-sensitive for flexible sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 300: 120229.
- [76] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [77] LIU C, XU Z, CHANDRASEKARAN S, et al. Self-healing, antibacterial, and conductive double network hydrogel for strain sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 303: 120468.
- [78] REN Z, KE T, LING Q, et al. Rapid self-healing and self-adhesive chitosan-based hydrogels by host-guest interaction and dynamic covalent bond as flexible sensor[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118533.
- [79] HU Y, LIU N, CHEN K, et al. Corrigendum: resilient and self-healing hyaluronic acid/chitosan hydrogel with ion conductivity, low water loss, and freeze-tolerance for flexible and wearable strain sensor[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 880942.
- [80] LI J, YANG Z, JIANG Z, et al. A self-healing and self-adhesive chitosan based ion-conducting hydrogel sensor by ultrafast polymerization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 1975-1984.
- [81] JIN R, XU J, DUAN L, et al. Chitosan-driven skin-attachable hydrogel sensors toward human motion and physiological signal monitoring[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 268: 118240.

基金项目:上海市卫生计生委科研项目计划(202340295)

收稿日期:2024-03-11;修订日期:2024-05-11

通讯作者:曾冬冬(1985—),女,副研究员,博士,研究方向为纳米材料和生物传感器,联系地址:上海市浦东区周浦镇琥珀路500号上海健康医学院新南苑(201318),E-mail:zengdd@sumhs.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)