

微流控可控制备聚乙烯醇/多壁碳纳米管复合导电水凝胶微纤维

刘诗宇, 潘大伟, 汪伟*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用聚氧乙烯硬脂酸酯(Brij® S20)表面活性剂促进MWCNTs纳米材料在高粘PVA溶液中稳定有效分散,使其能通过微流控技术连续可控制得PVA/MWCNTs复合导电水凝胶微纤维。当MWCNTs质量分数为0.5%时,PVA/MWCNTs复合导电水凝胶微纤维具有最大的拉伸强度(5.77 MPa)和优异的拉伸率(658.34%)。在此基础上,通过浸泡含有LiBr的乙二醇/水(EG/H₂O)混合溶液,微纤维的拉伸强度和杨氏模量均得到进一步提升,且同时具备抗冻性,其凝固点低于-50℃。该复合导电水凝胶微纤维在0%~75%应变范围内的灵敏度因子约为1.86,而在75%~250%应变范围内的灵敏度因子约为3.44,表明其可在0%~250%的宽应变范围内进行检测。此外,该复合导电水凝胶微纤维还具有良好的抗疲劳性,可在50%应变下实现300次拉伸循环。相关研究为创制新型应变传感微纤维材料提供了新策略。

关键词:多壁碳纳米管;聚乙烯醇;导电水凝胶微纤维;微流控;应变传感

中图分类号:TQ342.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)01-0199-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.033

Controllable microfluidic fabrication of polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotubes composite conductive hydrogel microfibers

LIU Shi-yu, PAN Da-wei, WANG Wei*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Adopting surfactant Polyethylene glycol octadecyl ether (Brij® S20) is used to promote the well-dispersion of MWCNTs nanomaterials in the high viscous PVA solution, which enables use of the solution in microfluidics for continuous and controllable fabrication of PVA/MWCNTs composite conductive hydrogel microfibers. With the content of MWCNTs at 0.5 wt%, the PVA/MWCNTs composite conductive hydrogel microfibers exhibit a maximum tensile strength of 5.77 MPa and an excellent stretchability of 658.34%. After soaking in a mixture of ethylene glycol/water (EG/H₂O) containing LiBr, the microfibers exhibit improved tensile strength and Young's modulus, as well as anti-freezing properties with a freezing point below -50°C. The gauge factor of such conductive microfibers is 1.86 in the strain range of 0-75%, and 3.44 in the strain range of 75%-250%, indicating their capability for reliable detection across a wide strain range of 0-250%. In addition, the composite conductive hydrogel microfibers also exhibit good fatigue resistance, and allow 300 tensile cycles at 50% strain. This work provides a new strategy for creating novel strain sensing microfiber materials.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; polyvinyl alcohol; conductive hydrogel microfibers; microfluidics; strain sensing

柔性应变传感器可以将外界的力等刺激通过机械形变转换成易于实时检测的数字信号,在电子皮肤、人体运动和健康检测等领域有重要的应用。面向人体运动监测的柔性应变传感器通常要求所使用的材料具有宽检测限以覆盖人体大范围和小范围运动(0.5%~150%)^[1-6],以及低杨氏模量(10 kPa~10 MPa)^[7-8]以贴合人体皮肤形变。然而,常规的聚合物如橡胶、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等难以兼具较低的杨氏模量和生物相容性,进而限制了其在柔性应变传感器领域的应用^[9]。相比之下,导电水凝胶微纤维因具有比表面积大、生

物相容性高、结构灵活可控、易于编织形成复杂结构等优点,可以更好地适应来自外部环境复杂多变的应力,是构建柔性应变传感器的理想材料^[10-11]。

多壁碳纳米管(MWCNTs)由于具有高导电性^[12]、高机械强度^[13]、低成本^[14]和低渗流阈值等特点^[15],已成为构建导电水凝胶微纤维的理想填料^[15-16]。然而,现有的MWCNTs复合导电水凝胶大多是块状和膜状结构^[17-19],虽然有少数关于纤维状结构凝胶的报道,但由于MWCNTs难以有效分散,导致其用于制备复合导电水凝胶微纤维时易堵塞纺丝设备^[20-21],且难以兼顾微纤维的力学性能、

收稿日期:2025-04-01;修回日期:2025-10-29

作者简介:刘诗宇(2000-),女,硕士生,研究方向为微流控技术,zylooogandlsy@163.com;汪伟(1984-),男,博士,教授,研究方向为化工新材料、微流控技术,通讯联系人,wangwei512@scu.edu.cn。

拉伸性能和应变传感性能^[22-25]。例如, Michardière 等^[24]将聚乙烯醇(PVA)和碳纳米管(CNT)复合制备超细纤维,其杨氏模量比未添加 CNT 的超细纤维高两倍,但其拉伸性显著降低; Zhang 等^[22]将 PVA 和单壁碳纳米管(SWNT)复合,并通过挤出纺丝制备了 PVA/SWNT 复合纤维,但其高强度下的拉伸率不足 10%。总的来说,研究者们已经成功制备出多种复合导电水凝胶微纤维,但是大多数制备方法仍难以连续可控制备同时具有良好力学性能、拉伸性能以及应变传感性能的复合导电水凝胶微纤维。

基于此,本研究利用微流控技术可控制备一种以 MWCNTs 为导电填料,且具有良好应变传感特性的实心结构导电水凝胶微纤维。以聚氧乙烯硬脂酸酯(Brij[®] S20)表面活性剂促进 MWCNTs 纳米材料在高粘 PVA 溶液中稳定有效分散,从而形成均匀稳定的分散相溶液;然后,利用微流控技术将该分散相溶液可控制得柱状层流模板,再通过 PVA 在碱性条件下和硼酸(H_3BO_3)的快速交联反应,可控制备实心结构 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维。由于该复合导电水凝胶微纤维采用具有良好生物相容性和延展性的 PVA 作为基体材料,并采用具有高导电性的 MWCNTs、具有抗冻性和导电性的乙二醇/溴化锂(EG/LiBr)作为功能组分,使其具有电子和离子导电路径以及多重分子相互作用,从而实现力学性能、拉伸性能以及应变传感性能的协同强化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇 1799(PVA 1799)、硼酸(H_3BO_3)、羧甲基纤维素钠(CMC)、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇(EG)、硫酸钠(Na_2SO_4),均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;羧基化多壁碳纳米管,长 10~30 μm ,外径 5~15 μm ,江苏先丰纳米材料科技有限公司生产;聚氧乙烯硬脂酸酯(Brij[®] S20)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、溴化锂(LiBr),均为分析纯,阿拉丁工业公司(上海)生产;二次纯水,Millipore Elix-10 纯水系统制备;一次性无菌注射器,山东新华安得医疗用品有限公司生产;5 min 环氧树脂胶,美国 Devcon 公司生产;玻璃毛细管,北京中成石英玻璃制品有限公司生产;聚乙烯管,内径 1.2 mm,深圳西蒙杰实业有限公司生产。

磁力搅拌器(85-1),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;兰格泵(LSP01-2A),保定兰格恒

流泵有限公司生产;OLYMPUS 工业光学显微镜(BX61),日本 Olympus 公司生产;超声细胞粉碎机(SCOENTZ-IIID),宁波新芝生物科技股份有限公司生产;电子天平(MP1100B),上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;扫描电子显微镜(JSM-7500F),日本 JEOL 公司生产;纯水系统(Elix-10 型),美国 Millipore 公司生产;数字源表(2401),美国 Keithley 公司生产;拉伸疲劳寿命试验机,东莞市德瑞仪器有限公司生产;冷冻干燥机(FD-1C-50),北京博依康实验仪器厂生产;差示扫描量热仪(DSC,204F1),德国 NETZSCH 公司生产。

1.2 溶液配制和样品制备

1.2.1 MWCNTs 分散液的配制

量取 20 mL 二次纯水于烧杯中,并称取质量分数为 1.2% 的 Brij[®] S20 加入烧杯中,在室温下搅拌 10 min,得到澄清透明溶液;然后,称取不同质量的 MWCNTs(质量分数分别为 0.25%、0.5%、0.75%、1%)加入含有表面活性剂的溶液中,室温下搅拌 2 h,使得 MWCNTs 在水溶液中初步分散;接着,将初步分散液置于冰水浴中,用超声细胞破碎仪在 250 W 功率下超声 30 min,得到 MWCNTs 水分散液。换用不同的表面活性剂如 SDS、SDBS 等,采用同样的方法配制 MWCNTs 水分散液,并用不含表面活性剂的 MWCNTs 水分散液作为对照组。

1.2.2 PVA/MWCNTs 混合溶液的配制

称取 8 g PVA 固体颗粒和 0.01 g H_3BO_3 置于圆底烧瓶中,加入 100 mL 二次纯水,并于 90 $^{\circ}C$ 油浴下搅拌 3 h,得到 PVA 溶液;然后,取一定量的 PVA 溶液和 MWCNTs 水分散液,在室温下按照 PVA:MWCNTs 质量比为 2:1 进行混合,得到 PVA/MWCNTs 混合溶液。

1.2.3 PVA/MWCNTs 导电水凝胶微纤维的制备

根据相关文献,构建同轴微流控装置以制备微纤维^[26],微流控可控制备微纤维的示意图如图 1(a)所示。将 PVA/MWCNTs 混合溶液作为内相,含有 8% NaOH、30% Na_2SO_4 以及 1% CMC 的混合溶液作为外相,分别将两相流体通过兰格泵以内相 150 $\mu L/min$ 和外相 200 $\mu L/min$ 的流速注入垂直放置的一级同轴微流控装置中。将装置出口端浸入含有 30% Na_2SO_4 和 8% NaOH 的接收液中。在装置中,内相液流在入射管锥口处受到外相液流的剪切作用于方形接收管内形成柱状层流,同时外相流体中的 NaOH 小分子逐渐扩散到内相液流中,触发 PVA 和 H_3BO_3 在碱性条件下的快速交联反应,从而

形成实心的 PVA 凝胶纤维,过程如图 1(b)。制备完成的微纤维置于含有 2 mol/L LiBr 的 EG/H₂O 溶液中浸泡保存,以待后续测试。

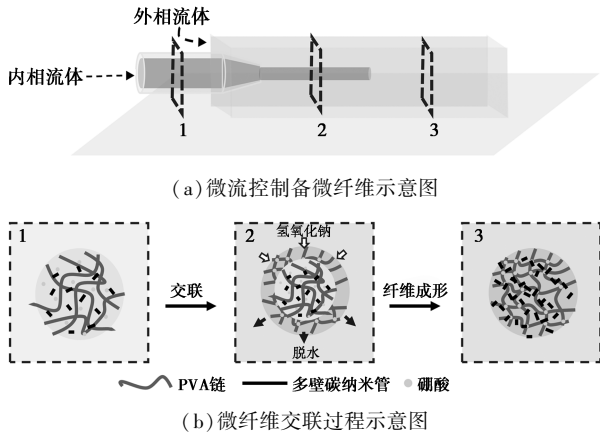


图 1 微流控制备 PVA/MWCNTs 导电水凝胶微纤维的示意图

1.3 分析与测试

1.3.1 MWCNTs 的分散液稳定性研究

用数码影像观察记录分别含有 Brij[®] S20、SDS、SDBS 的 MWCNTs 水分散体系,以及无表面活性剂的 MWCNTs 水分散体系随时间的沉降现象;利用工业显微镜表征 PVA/MWCNTs 复合溶液的微观形貌演变。

1.3.2 形貌结构研究

使用工业显微镜观察和测量微纤维的形貌结构和尺寸。将微纤维冷冻干燥后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察微纤维的微观形貌。

1.3.3 力学性能研究

采用万能拉力机对 20 cm 长的微纤维试样进行拉伸测试 (载荷 100 N, 拉伸速率 50 mm/min)。测试前擦干微纤维表面水分,每组样品重复测试 ≥ 3 次,取均值以确保数据可靠性。

1.3.4 抗冻性能研究

采用差示扫描量热法 (DSC) 测定微纤维的结晶相变行为。实验在氮气保护气氛 (流速 40 mL/min) 下进行,以 5°C/min 的降温速率在 -50~20°C 温域内扫描,记录微纤维相变焓变特征并解析结晶放热峰形参数。

1.3.5 应变传感性能研究

取长度为 2.5 cm 的水凝胶微纤维固定在万能拉力机上,使用电极夹将数字源表与水凝胶微纤维相结合,利用万能拉力机在 0%~300% 应变范围内持续拉伸水凝胶微纤维,由数字源表记录拉伸过程中的实时电阻信号变化数据,测试中数字源表的电压设定为 1 V。采用灵敏度因子 (GF) 来表征导电水凝胶微纤维应变传感性能的灵敏度。灵敏度因子的定义如下式:

$$GF = (\Delta R/R_0)/(\Delta L/L_0)$$

式中: R_0 和 ΔR 分别为微纤维在未拉伸时的初始电阻和拉伸时的变化电阻, Ω ; L_0 和 ΔL 分别为微纤维在未拉伸时的初始长度和拉伸时的变化长度, cm。

1.3.6 人体运动检测性能

利用导电铜胶带将微纤维贴附于人体手指、拳关节等部位,通过电极夹将微纤维与数字源表相连构建检测回路。在关节动态运动过程中,通过数字源表实时监测电阻变化并绘制相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$)-时间响应曲线,以此评估微纤维的运动传感性能。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 的液相分散性能

通过沉降实验对比分析 Brij[®] S20、SDS、SDBS 等不同表面活性剂对 MWCNTs 的分散性能,结果如图 2 所示。0 h 时, Brij[®] S20 体系分散效果显著, SDS

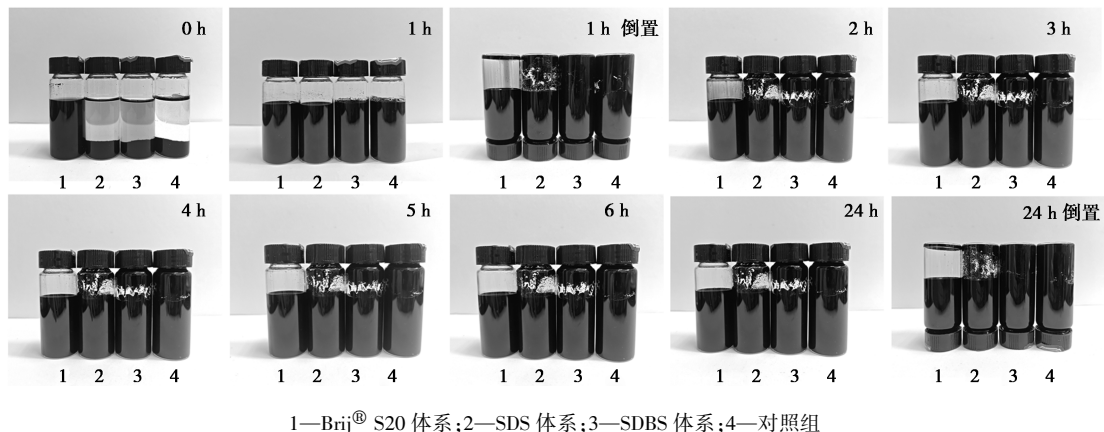


图 2 不同时间各体系溶液的照片

以及 SDBS 体系分散效果微弱,而未加表面活性剂的体系中 MWCNTs 完全沉降到底部。随后,利用超声对样品处理并静置 1 h,所有样品均呈现均匀分散状态,其原因在于超声空化效应产生的高能量密度可以增强颗粒碰撞频率并削弱范德华力,从而有效避免了溶液中 MWCNTs 的聚集^[27]。但将样品倒置观察发现,除 Brij[®] S20 体系外,其他样品均出现底部沉降物,未加表面活性剂的体系中 MWCNTs 的稳定性最差。在 24 h 持续观察期内,Brij[®] S20 体系始终维持稳定分散状态且无管壁附着现象,而其余体系均存在明显沉降与器壁附着。实验结果表明,Brij[®] S20 对 MWCNTs 的水相分散稳定性显著优于其他传统的表面活性剂,能够实现溶液中 MWCNTs 的高效、稳定分散。

采用工业显微镜对含有 Brij[®] S20、SDS、SDBS 等表面活性剂的 MWCNTs 水分散液以及 PVA/MWCNTs 的混合溶液进行微观形貌表征,结果如图 3 所示。结果表明,Brij[®] S20 体系水分散液中未观

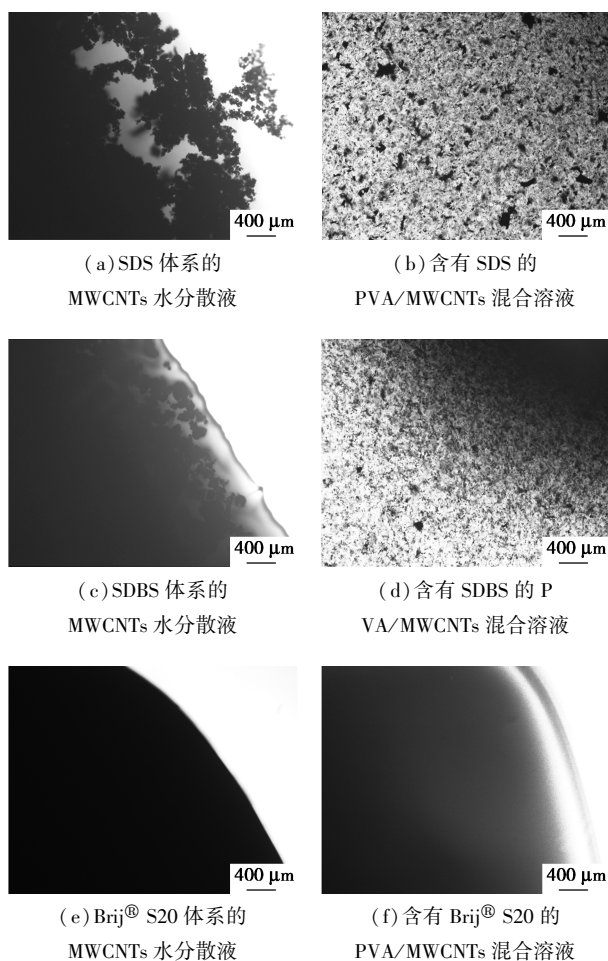
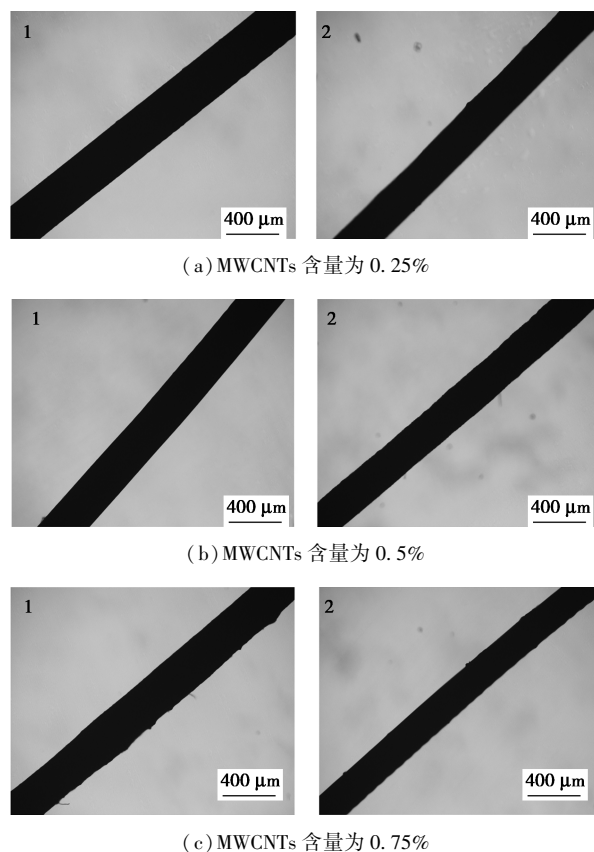


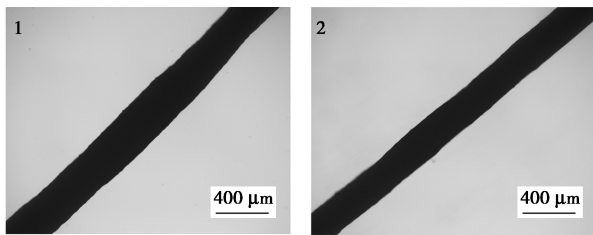
图 3 含不同表面活性剂的 MWCNTs 水分散液和 PVA/MWCNTs 混合溶液的光学显微镜图

察到显著 MWCNTs 聚集体,而 SDS 与 SDBS 体系水分散液则显示出明显的 MWCNTs 团聚现象。由图 3 可知,由 SDS 与 SDBS 分散的 MWCNTs 溶液与 PVA 溶液混合后出现了明显的团聚现象,这种发生团聚的分散体系不适合在微流控装置中使用,因为其容易造成液流不稳定以及微通道堵塞。相比之下,Brij[®] S20 分散体系则展现出优异稳定性,其原因在于 Brij[®] S20 具有更长的疏水链,可以牢牢锚定在 MWCNTs 表面,从而避免因为 PVA 的竞争吸附而导致表面活性剂脱附^[21]。综上可知,选用 Brij[®] S20 作为 MWCNTs 的分散剂,可使 MWCNTs 均匀分散在高粘 PVA 溶液中,为后续利用微流控技术可控制备 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维提供了良好的基础。

2.2 导电水凝胶微纤维的形貌结构

图 4 为不同 MWCNTs 含量的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在浸泡 EG/H₂O 溶液前、后的工业显微镜图像。MWCNTs 含量为 0.25%、0.5%、0.75%、1% 的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维,其直径主要保持在 370~420 μm 范围,随 MWCNTs 含量的增加并无明显变化。在浸泡含有 LiBr 的 EG/H₂O 溶液之后,由于溶液浓度较高,微纤维部分失水;另一方面,溶液中的 EG 分子和 PVA 形成氢





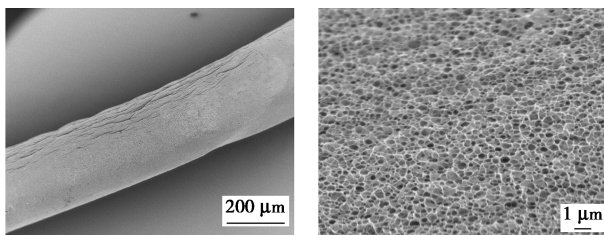
(d) MWCNTs 含量为 1.0%

1—未浸泡 EG/H₂O 溶液的微纤维;
2—浸泡 EG/H₂O 溶液的微纤维

图 4 不同 MWCNTs 含量的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的工业显微镜图

键使得微纤维凝胶网络更加致密;这两个原因均导致微纤维的直径减小^[28]。

图 5 所示为 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的 SEM 图。从图 5 可看出,该导电水凝胶微纤维结构均一,表面呈现多孔网状结构,这主要是经由 H₃BO₃ 和 PVA 高分子交联而成的三维多孔结构。该多孔结构有利于导电离子 Li⁺ 在纤维中的传输,从而提升微纤维材料的导电性。



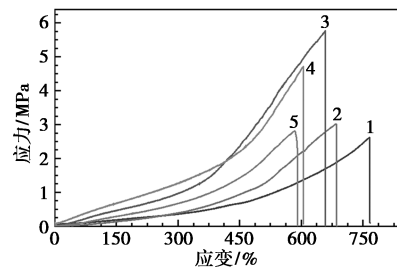
(a) 表面形貌

(b) 表面形貌的局部放大

图 5 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的扫描电镜图

2.3 导电水凝胶微纤维的力学性能

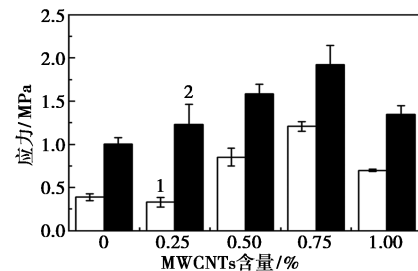
图 6 为不同 MWCNTs 含量的复合导电水凝胶微纤维的应力-应变曲线。MWCNTs 含量为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1% 的微纤维样品断裂伸长率分别为 766.47%、648.22%、658.34%、604.80%、582.42%。该结果表明,随着微纤维中 MWCNTs 的增加,微纤维的断裂伸长率逐渐减小。此外,微纤维的最大断裂强度分别为 2.62、3.01、5.77、4.71 MPa 和 2.81 MPa,呈现先增加再减小的趋势,其主要原因在于微纤维中的 MWCNTs 含量越高,微纤维的机械强度越高,但 MWCNTs 含量的升高易导致其在 PVA 溶液中团聚,从而使得微纤维易产生应力集中,导致其更容易被拉断^[29]。基于上述研究结果,选取 MWCNTs 含量为 0.5% 的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维进行后续性能测试。



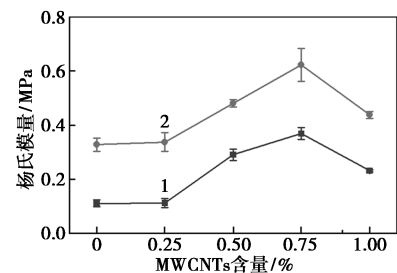
1—0%;2—0.25%;3—0.5%;4—0.75%;5—1%

图 6 不同 MWCNTs 含量的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的应力-应变曲线

同时,还探究了 EG/H₂O 混合溶液浸泡前、后的微纤维在 0%~300% 应变范围内的力学性能变化规律,如图 7 所示。由图 7 可知,经过 EG/H₂O 溶液浸泡处理后,MWCNTs 含量为 0.5% 的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的拉伸强度与杨氏模量分别提升至 1.58 MPa 和 0.48 MPa,其主要原因在于 EG 分子和 PVA 高分子之间产生了大量的氢键作用,有利于拉伸时能量耗散^[30]。



(a) 最大强度



(b) 杨氏模量

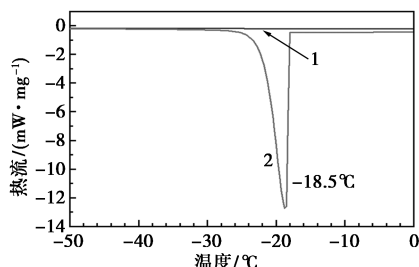
1—水;2—EG/H₂O

图 7 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在浸泡 EG/H₂O 溶液前、后的最大强度和杨氏模量

2.4 导电水凝胶微纤维的抗冻性能

在 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维中引入乙二醇,能够有效提升其抗冻性能^[31],避免因低温下冻结而导致微纤维性能降低。图 8 是 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在浸泡 EG/H₂O 溶液前、后的 DSC 曲线。由图 8 可知,未浸泡 EG/H₂O 溶液的微纤维在 -18.75℃ 出现了 1 个放热峰,

此为微纤维的凝固点。该凝固点的降低是由于水凝胶网络中存在 H_3BO_3 离子。相反,浸泡 EG/ H_2O 之后的微纤维在 $-50 \sim 0^\circ C$ 的范围内均没有出现放热峰,表明该微纤维的凝固点低至 $-50^\circ C$ 以下,具有优异的抗冻性能。



1—浸泡 EG/ H_2O 溶液后;2—浸泡 EG/ H_2O 溶液前

图 8 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在浸泡 EG/ H_2O 溶液前、后的 DSC 曲线

2.5 导电水凝胶微纤维的应变传感性能

图 9 为 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的相对电阻 ($\Delta R/R_0$) 随应变变化 ($\Delta L/L_0$) 的曲线图。由图 9 可知,在 $0\% \sim 75\%$ 的应变范围内,拟合曲线得到灵敏度因子 (GF) 为 1.856 6,而在 $75\% \sim 250\%$ 的应变范围内, $GF = 3.443 2$ 。该导电水凝胶微纤维在 $75\% \sim 250\%$ 的拉伸范围内展现出了比 $0\% \sim 75\%$ 范围内更大的 GF 值,其原因在于,当应变较小时,MWCNTs 随着凝胶网络高分子的变形而发生滑移,导致欧姆电阻的增大;随着应变不断增大,更多的导电网络发生断裂,从而引发更大的电阻变化^[32]。同时,由电阻计算公式 $R = \rho \times l/s$ (其中: ρ 为电阻率, Ω/m ; L 为导线的长度, m ; S 为导线的横截面积, m^2) 可知,微纤维横截面积的减小亦使得电阻增大。研究表明,掺有 MWCNTs 的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维具有较宽的应变传感范围和较高的灵敏度,能有效地将外界刺激转变为相应的电信号。

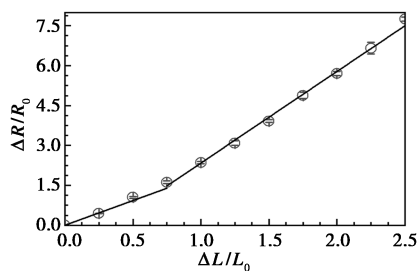
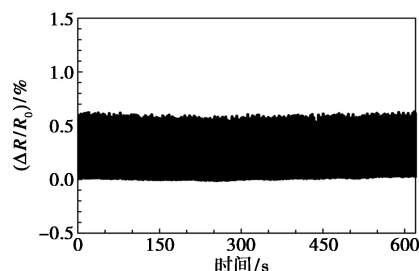


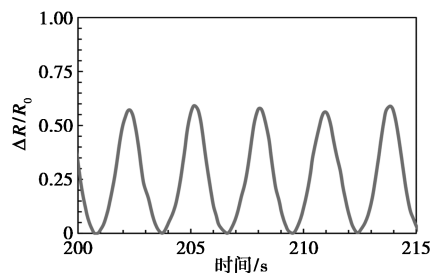
图 9 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维的相对电阻-拉伸率曲线

图 10(a) 显示了 PVA/MWCNTs 复合导电水凝

胶微纤维在 50% 应变下循环拉伸 300 次的相对电阻变化。从图 10(a) 可知,在持续 300 次拉伸释放过程中,微纤维的 $\Delta R/R_0$ 值稳定在 60% 左右。图 10(b) 为该微纤维在 $200 \sim 215$ s 时间段内的 6 次拉伸释放循环中 $\Delta R/R_0$ 的变化情况,表明 $\Delta R/R_0$ 值不受拉伸次数增加的影响。研究结果表明,PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在拉伸过程中具有优异的稳定性和可重复性,能够持续检测外部拉伸刺激并保持稳定的 $\Delta R/R_0$ 值。



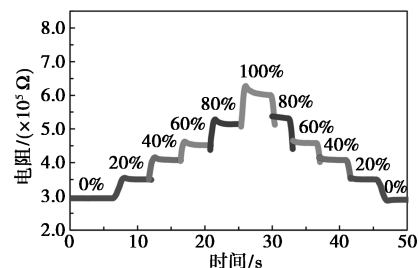
(a) 时间为 $0 \sim 600$ s



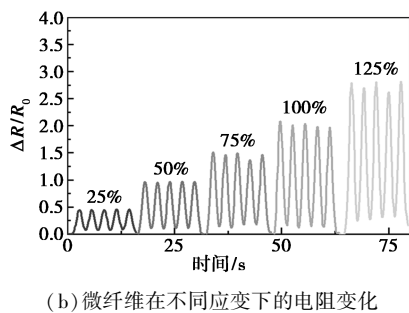
(b) 时间为 $200 \sim 215$ s

图 10 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在 300 次重复拉伸中的电阻变化

图 11 为 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在不同应变条件下的电阻响应行为。图 11(a) 显示,当应变由 0% 增长至 20% 、 40% 、 60% 、 80% 、 100% 时,微纤维的电阻随着应变的增加而呈现阶梯式的增长;且在停留时间内,电阻保持直线的稳定状态。同样地,当应变由 100% 逐渐返回 0% 时,电阻随着应变的减小呈现阶梯式下降。此外,在相同应变下,电阻值几乎相同,表明该导电水凝胶微纤维具有良好的应变响应特性和在不同应变下的电阻重复



(a) 微纤维在逐步拉伸回复过程中的电阻变化



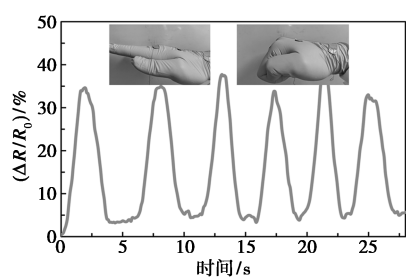
(b) 微纤维在不同应变下的电阻变化

图 11 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在不同条件下的电阻变化

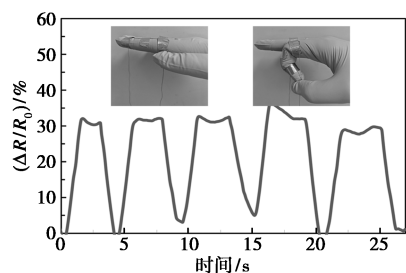
性。由图 11(b)可知,在不同应变幅度下对微纤维进行拉伸释放,微纤维的相对电阻随着应变的增长和减小而呈现对应的重复变化,表明 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维具有对不同幅度的应变进行精准识别的能力,使其可以用于人体运动传感信号的检测。

2.6 导电水凝胶微纤维的人体运动检测

图 12 为 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维用于监测人手运动的应变传感特性。如图 12 所示,当拳头闭合[图 12(a)]或食指弯曲[图 12(b)]时,微纤维受到拉伸作用,导致其相对电阻值增大;当拳头或食指恢复至伸直状态时,拉伸消失使得水凝胶微纤维恢复原状,相对电阻值也随之恢复到初始状态。随着拳头或食指反复进行弯曲和伸直动作,微纤维输出的相对电阻值呈现相应的重复变化。实验结果表明,PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维



(a) 手部握拳运动



(b) 食指弯曲-伸直运动

图 12 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维用于监测人手运动

维能够快速、重复地检测拳头和食指的弯曲-伸直运动,表明该导电水凝胶微纤维具有优良的人体运动监测性能。

3 结论

利用微流控技术连续可控制备得到了一种具有良好的力学性能、拉伸性能和应变传感性能的 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维。研究中通过 Brij® S20 表面活性剂对具有高导电特性的 MWCNTs 纳米材料进行表面修饰,有效促进了该纳米材料在高粘 PVA 溶液中以及制得的微纤维中良好地分散。该复合导电水凝胶微纤维尺寸均一,且具有优异的拉伸强度(5.77 MPa)和拉伸率(658.34%)。通过对微纤维进行 EG/H₂O 浸泡处理,其最大拉伸强度与杨氏模量均得到强化,且其凝固点降到-50℃以下。此外,PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维在 0%~75%应变范围内的 GF 值为 1.856 6,而在 75%~250%应变范围内的 GF 值为 3.443 2,具有灵敏且稳定的信号响应性和抗疲劳性(50%拉伸率下 300 次循环)。由于该 PVA/MWCNTs 复合导电水凝胶微纤维具有优异的力学特性、拉伸特性和应变传感特性,其在人体运动检测方面亦展现出良好的性能。相关研究为创新设计和制备面向电子皮肤、人体运动和健康检测等领域的新型应变传感微纤维材料提供了新策略。

参考文献

- [1] Liang X, Boppart S A. Biomechanical properties of in vivo human skin from dynamic optical coherence elastography[J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2010, 57(4): 953-959.
- [2] Liu S, Zheng R, Chen S, et al. A compliant, self-adhesive and self-healing wearable hydrogel as epidermal strain sensor[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(15): 4183-4190.
- [3] Tonge T K, Atlan L S, Voo L M, et al. Full-field bulge test for planar anisotropic tissues; Part I -Experimental methods applied to human skin tissue[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(4): 5913-5925.
- [4] Ní Annaidh A, Bruyère K, Destrade M, et al. Characterization of the anisotropic mechanical properties of excised human skin[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 5(1): 139-148.
- [5] Yu B, Kang S Y, Akthakul A, et al. An elastic second skin[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 911-918.
- [6] Kim D H, Lu N, Ma R, et al. Epidermal Electronics[J]. Science, 2011, 333(6044): 838-843.
- [7] Pailler-Mattei C, Bec S, Zahouani H. In vivo measurements of the elastic mechanical properties of human skin by indentation tests[J]. Medical Engineering & Physics, 2008, 30(5): 599-606.

- [8] Geerligts M, Van Breemen L, Peters G, *et al.* In vitro indentation to determine the mechanical properties of epidermis[J]. *Journal of Biomechanics*, 2011, 44(6): 1176–1181.
- [9] Ma Z, Li H, Jing X, *et al.* Recent advancements in self-healing composite elastomers for flexible strain sensors; Materials, healing systems, and features[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 329: 112800.
- [10] Li W, Liu J, Wei J, *et al.* Recent progress of conductive hydrogel fibers for flexible electronics: Fabrications, applications, and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 2213485.
- [11] Li Y, Wang J, Wang Y, *et al.* Advanced electrospun hydrogel fibers for wound healing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 223: 109101.
- [12] Yi F L, Meng F C, Li Y Q, *et al.* Highly stretchable CNT Fiber/PAAm hydrogel composite simultaneously serving as strain sensor and supercapacitor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 198: 108246.
- [13] Sun X, Qin Z, Ye L, *et al.* Carbon nanotubes reinforced hydrogel as flexible strain sensor with high stretchability and mechanical toughness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122832.
- [14] De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes; Present and future commercial applications[J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535–539.
- [15] Song X, Ji J, Zhou N, *et al.* Stretchable conductive fibers; Design, properties and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 144: 101288.
- [16] Wang X, Lim E G, Hoettges K, *et al.* A review of carbon nanotubes, graphene and nanodiamond based strain sensor in harsh environments[J]. *C-Journal Of Carbon Research*, 2023, 9(4): 108.
- [17] Zhang Y, Ren E, Li A, *et al.* A porous self-healing hydrogel with an island-bridge structure for strain and pressure sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(3): 719–730.
- [18] Gong Y, Hu Y, Cheng Y, *et al.* An electrically conductive polyvinyl alcohol/poly(acrylic acid-co-acrylamide)/polydopamine-decorated carbon nanotubes composite hydrogel with appropriate mechanical properties for human movement monitoring[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(27): 12947–12959.
- [19] Qin Z, Sun X, Yu Q, *et al.* Carbon nanotubes/hydrophobically associated hydrogels as ultrastretchable, highly sensitive, stable strain, and pressure sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4944–4953.
- [20] Sezer H K, Eren O. FDM 3D printing of MWCNT reinforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 37: 339–347.
- [21] Mercader C, Denis-Lutard V, Jestin S, *et al.* Scalable process for the spinning of PVA-carbon nanotube composite fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S1): E191–E196.
- [22] Zhang X, Liu T, Sreekumar T V, *et al.* Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber[J]. *Polymer*, 2004, 45(26): 8801–8807.
- [23] Koysuren O. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/carbon nanotube (PVA/CNT) conductive nanofibers[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2012, 32(6/7): 407–413.
- [24] Michardière A S, Mateo-Mateo C, Derré A, *et al.* Carbon nanotube microfiber actuators with reduced stress relaxation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(12): 6851–6858.
- [25] 魏益哲, 陈书云, 邹黎明, 等. 聚乙烯醇/磺酸化碳纳米管复合纤维的制备与性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2016, 39(5): 1–5.
- [26] Wu F, Ju X J, He X H, *et al.* A novel synthetic microfiber with controllable size for cell encapsulation and culture[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(14): 2455–2465.
- [27] 张恒通, 黄小华, 张钰霖, 等. 多壁碳纳米管分散剂的制备及分散性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(1): 24–36.
- [28] Rong Q, Lei W, Chen L, *et al.* Anti-freezing, conductive self-healing organohydrogels with stable strain-sensitivity at subzero temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14159–14163.
- [29] Zare Y. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 158–164.
- [30] Li Z, Liu P, Chen S, *et al.* High-strength, freeze-resistant, recyclable, and biodegradable polyvinyl alcohol/glycol/wheat protein complex organohydrogel for wearable sensing devices[J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(8): 3557–3567.
- [31] Wu J, Wu Z, Lu X, *et al.* Ultrastretchable and stable strain sensors based on antifreezing and self-healing ionic organohydrogels for human motion monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9405–9414.
- [32] Lan Y, Liu H, Cao X, *et al.* Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nanocomposites with selectively distributed graphene[J]. *Polymer*, 2016, 97: 11–19. ■
- (上接第 198 页)
- [11] Lin D L, Li R Y, Li T F, *et al.* Effects of pre-imidization on rheological behaviors of polyamic acid solution and thermal mechanical properties of polyimide film: An experiment and molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(26): 14518–14530.
- [12] 姚红, 张占文, 黄勇, 等. 聚酰亚胺薄膜表面粗糙度的影响因素[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(7): 1861–1866.
- [13] 孙琳, 朱梦冰, 王少峰, 等. 聚酰胺酸溶液成膜过程中的传质行为[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2007, 29(3): 54–57.
- [14] 夏正斌, 涂伟萍, 杨卓如, 等. 聚合物涂膜干燥研究进展[J]. *化工学报*, 2001, 52(4): 283–287.
- [15] 李中泽, 刘文芳, 王焯, 等. 干燥实验中干燥曲线的处理方式讨论[J]. *化学教育: 中英文*, 2022, 43(20): 49–56.
- [16] Zhang M, Liu H, Guan Y, *et al.* Misalignment angle calibration of semi-active laser seeker based on locally weighted scatterplot smoothing and interpolation method[J]. *Measurement*, 2022, 205: 112182.
- [17] 孔令波, 杨兴, 董继先, 等. 造纸污泥薄层干燥模型的研究进展[J]. *中国造纸*, 2019, 38(11): 70–75.
- [18] Babalis S J, Papanicolaou E, Kyriakis N, *et al.* Evaluation of thin-layer drying models for describing drying kinetics of figs (*Ficus carica*) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 75(2): 205–214.
- [19] 雷广平, 王宝和. 薄层干燥技术的研究进展[J]. *干燥技术与设备*, 2011, (2): 45–53. ■