

银纳米线/聚乙烯醇-海藻酸钠双网络导电有机水凝胶的制备与传感性能

白晓杰¹, 王印泽¹, 扇雪琴¹, 鲁黎¹, 马立民², 王婷婷^{1,3,4,5*}

¹西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州

²中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州

³甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用重点实验室, 甘肃 兰州

⁴甘肃省生物质功能复合材料工程研究中心, 甘肃 兰州

⁵环境友好复合材料国家民委重点实验室, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年6月17日; 录用日期: 2026年7月17日; 发布日期: 2026年7月24日

摘要

针对传统导电材料柔韧性差及单一网络水凝胶力学性能不足的问题, 设计并制备了一种负载银纳米线(AgNWs)的聚乙烯醇(PVA)/海藻酸钠(SA)双网络导电有机水凝胶(PSAG)。结果表明, 当AgNWs浓度为2.0 mg/mL时, PSAG-2综合性能最优, 断裂伸长率达520.33%, 断裂应力为235.35 kPa, 电导率为0.1935 S/m。该有机水凝胶响应时间和恢复时间分别为133 ms和147 ms, 在0%~50%应变范围内灵敏度因子为0.99, 电阻-应变响应呈现高度线性, 可分辨0.5%微小形变, 并成功应用于人体关节运动监测, 在柔性可穿戴传感器领域具有广阔应用前景。

关键词

有机水凝胶, 银纳米线, 双网络结构, 柔性传感器, 溶剂置换

Silver Nanowire/Polyvinyl Alcohol-Sodium Alginate Double-Network Conductive Organohydrogel: Preparation and Sensing Performance

Xiaojie Bai¹, Yinze Wang¹, Xueqin Shan¹, Li Lu¹, Limin Ma², Tingting Wang^{1,3,4,5*}

¹School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou Gansu

²State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,

*通讯作者。

文章引用: 白晓杰, 王印泽, 扇雪琴, 鲁黎, 马立民, 王婷婷. 银纳米线/聚乙烯醇-海藻酸钠双网络导电有机水凝胶的制备与传感性能[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 130-142. DOI: 10.12677/ms.2026.167162

Lanzhou Gansu

³Key Laboratory of Environmentally Friendly Composites and Biomass Utilization for Universities of Gansu Province, Lanzhou Gansu

⁴Engineering Research Center of Biomass Functional Composites of Gansu Province, Lanzhou Gansu

⁵Key Laboratory of Environmentally Friendly Composites, National Ethnic Affairs Commission, Lanzhou Gansu

Received: June 17, 2026; accepted: July 17, 2026; published: July 24, 2026

Abstract

A silver nanowire (AgNWs)-loaded polyvinyl alcohol (PVA)/sodium alginate (SA) double-network conductive organohydrogel (PSAG) was designed and prepared to address the poor flexibility of traditional conductive materials and the insufficient mechanical strength of single-network hydrogels. The dual-network structure was constructed via freeze-thaw physical crosslinking combined with Ca^{2+} ionic crosslinking, followed by solvent replacement with glycerol. The effects of AgNWs concentration on mechanical properties, conductivity, and sensing performance were systematically investigated. The optimal PSAG-2 sample (AgNWs 2.0 mg/mL) exhibits an elongation at break of 520.33%, tensile stress of 235.35 kPa, and conductivity of 0.1935 S/m. Its response and recovery times are 133 ms and 147 ms, respectively, with a gauge factor of 0.99 within 0%~50% strain, and the ability to detect micro-deformations as low as 0.5%. The successful application in human joint motion monitoring indicates its great potential in flexible wearable sensors.

Keywords

Organohydrogel, Silver Nanowire, Double-Network Structure, Flexible Sensor, Solvent Replacement

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着柔性电子器件和可穿戴设备的快速发展,兼具导电性、力学柔韧性和生物相容性的功能材料成为研究热点[1]-[3]。导电水凝胶因具有与生物组织相近的弹性模量和导电性能,在柔性传感器、电子皮肤等领域展现出广阔前景[4][5]。然而,传统水凝胶含水量高,在干燥环境中易失水变脆、低温下易结冰硬化,导致力学柔韧性和导电功能严重衰减,极大地限制了其在宽温域和长时程可穿戴场景中的实际应用。

为克服上述缺陷,近年来研究者提出以甘油等低挥发性有机溶剂部分置换水凝胶中的水分,形成有机水凝胶。甘油可与水分子和聚合物链形成强氢键,一方面抑制水分蒸发、降低凝固点,赋予材料优异的保湿性和抗冻性;另一方面起到塑化效应,改善网络的应力传递均匀性[6][7]。因此,将甘油引入导电水凝胶体系,有望在不牺牲导电功能的前提下,大幅提升其环境耐受性。

银纳米线(AgNWs)具有超高的长径比和优异的导电性,是构建导电水凝胶的理想填料[8][9]。然而,AgNWs 易发生团聚——低添加量难以形成有效的逾渗导电网络,高添加量则会破坏基体均匀性,导致力学性能下降[10]。因此,合理调控 AgNWs 的添加比例是平衡导电性与力学性能的关键。此外,双网络(DN)水凝胶通过两个功能互补的互穿网络协同作用,可有效提升材料的力学强度和韧性[11]-[13]。聚乙烯醇

(PVA)可通过冷冻-解冻循环形成物理交联网络[14],海藻酸钠(SA)可与 Ca^{2+} 配位形成离子交联网络[15][16],两者的复合有望实现力学性能与结构稳定性的同步提升。

本文以 PVA/SA 双网络为基体,引入多元醇法合成的 AgNWs,通过物理交联与化学交联相结合,并辅以甘油溶剂置换的策略,制备了 PVA/SA/AgNWs(PSAG)系列导电有机水凝胶。系统研究了 AgNWs 浓度对有机水凝胶的力学性能、电导率和溶胀行为的影响,并以性能最优的样品表征其传感特性,探索了其在人体运动监测中的潜在应用。本工作的创新之处在于:1) 建立了 AgNWs 添加量-力学/导电/溶胀性能之间的关系;2) 揭示了甘油溶剂置换与 AgNWs 在 DN 体系中的增强效应;3) 探讨了 AgNWs 对双网络交联完整性的影响机理。

2. 实验材料及方法

海藻酸钠(SA,低黏度,M/G 比约 1.56)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、硝酸银(AgNO_3)、无水氯化钙(CaCl_2)、乙二醇(EG)及甘油均购自国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA,醇解度 95%,MW 80000~98000)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇与丙酮(Acetone)均购自利安隆博华(天津)医药化学有限公司。所有试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。实验用水均为去离子水。

2.1. AgNWs 的制备

AgNWs 的制备采用多元醇法。具体操作步骤如下:量取 50 mL 乙二醇(EG)加入 250 mL 三口烧瓶中,然后将烧瓶置于油浴锅中,接上球形冷凝管并通入循环冷凝水,设置温度为 160°C ,加热 1 h 以预热溶剂。随后称取 5.4×10^{-4} g CuCl_2 粉末加入烧瓶中,并使用机械搅拌器持续搅拌。反应 10~15 min 后,将预先配制的 AgNO_3/EG 溶液(60 mL, 0.1 mol/L)和 PVP/EG 溶液(60 mL, 0.5 mol/L),使用滴液漏斗以约 15 mL/min 的速度同时滴加到三口烧瓶中。滴加完毕后,继续在 160°C 下搅拌反应约 1 h。反应结束后取出烧瓶,自然冷却至室温。将所得粗产物在 2500 r/min 转速下,依次用丙酮、去离子水和无水乙醇各离心洗涤三次,以去除 EG、PVP 及其他副产物,最终得到 AgNWs。

2.2. PSAG 双网络导电有机水凝胶的制备

首先,称取 0.05 g SA 四份,分别加入 10 mL 已配制好的不同浓度 AgNWs 溶液中,室温磁力搅拌 2 h,获得 SA/AgNWs 混合溶液。另在 95°C 油浴中磁力搅拌,将一定量 PVA 粉末溶于去离子水中,配制浓度为 10 wt% 的 PVA 溶液。将上述 SA/AgNWs 混合溶液与 PVA 溶液按体积比 1:1 混合,继续磁力搅拌 2 h,真空脱泡 30 min 以消除气泡(此时混合溶液中 AgNWs 的最终浓度分别为 1.0、2.0、4.0 和 8.0 mg/mL)。将脱泡后的混合溶液倒入模具中,置于 -20°C 冰箱中冷冻 22 h,室温解冻 2 h,重复该冷冻-解冻循环五次,使 PVA 链段通过氢键和微晶区形成第一重物理交联网络。解冻完成后,将水凝胶从模具中取出,浸泡于 1 wt% CaCl_2 溶液中 2 h,使 Ca^{2+} 与 SA 分子链上的 G 嵌段配位,构建第二重离子交联网络,随后用滤纸轻轻吸去表面水分,至此完成水凝胶的制备。

为进一步改善水凝胶的性能,对上述水凝胶进行甘油溶剂置换后处理:将其浸泡于体积分数为 60% 的甘油-水溶液中,置换时间为 24 h。根据 AgNWs 浓度的不同,所得最终样品分别命名为 PSAG-1、PSAG-2、PSAG-4 和 PSAG-8。未添加 AgNWs 且未经甘油置换的空白凝胶命名为 Blank,未添加 AgNWs 但经甘油置换的空白凝胶命名为 Blank(G)。

2.3. 表征与性能测试

2.3.1. 结构与形貌表征

使用透射电子显微镜(TEM, TF20, 美国)观察 AgNWs 的微观形貌和尺寸,加速电压为 200 kV。测

试前将 AgNWs 的乙醇分散液滴加于微栅铜网上室温晾干。

2.3.2. X 射线衍射表征

X 射线衍射(XRD)测试采用 PANalytical X'Pert-PRO 型衍射仪, Cu K α 辐射($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.05° , 每步计数时间 1.0 s。

2.3.3. 力学性能测试

使用电子万能试验机(AGS-X, 日本岛津)测试有机水凝胶的拉伸性能。有机水凝胶样品为长 30 mm、直径 6 mm 的柱状, 测试前用滤纸轻吸表面水分。试验机拉伸速率设定为 15 mm/min。每个样品至少重复测试 3 次, 记录应力-应变曲线, 获得断裂伸长率、断裂应力和杨氏模量等参数。

2.3.4. 电导率测试

使用四探针电阻测试仪测试有机水凝胶的电导率。将样品平放于测试区域, 确保四探针与有机水凝胶表面形成良好接触。设置在电压 10 V 下进行测量, 仪器自动记录电导率数值。每个样品取不同位置测量 10 次, 计算平均值。

2.3.5. 溶胀性能测试

将有机水凝胶样品裁成直径 6 mm、长度 5 mm 的圆柱形, 在 50°C 烘箱中干燥至恒重, 记录其干重 w_0 。然后将干燥样品浸入装有足量去离子水的培养皿中, 在 37°C 下进行溶胀。每隔一定时间取出样品, 用滤纸轻吸表面多余水分并称重, 记录湿重 w_1 。当重量不再显著增加即为溶胀平衡。每组样品平行测试 3 次。溶胀比计算公式:

$$\text{Swelling ratio} = \frac{w_1}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

2.3.6. 凝胶分数测试

对在 50°C 烘箱中干燥至恒重的有机水凝胶样品称重(质量 m_0), 然后浸泡于足量去离子水中以去除未交联的可溶性组分。每 4 h 更换一次水, 直至 72 h 后取出样品, 再次在 50°C 下干燥至恒重并称重(质量 m_e)。凝胶分数计算公式:

$$\text{Gel Fraction} = \frac{m_e}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

2.3.7. 热重测试

使用德国耐驰 NETZSCH TG 209F3 型热重分析仪, 在 Al_2O_3 坩埚中以 5.57 mg 有机水凝胶样品进行热失重测试。在 30°C 至 810°C 温度范围内, 以 10.0 K/min 的升温速率进行线性升温, 记录样品质量随温度的变化曲线。测试过程中, 吹扫气(N_2)流量为 50 mL/min, 保护气流量为 20 mL/min。样品的热稳定性通过热失重曲线(TG 曲线)进行评价。

2.3.8. 传感性能测试

使用吉时利数字源表(Keithley 2450, Tektronix, 美国)结合电子万能试验机, 实时记录有机水凝胶在不同施加应变条件下的电阻变化。在 0.5%~50%应变范围内进行多组循环拉伸实验, 记录电阻相对变化($\Delta R/R_0$)的响应曲线。响应时间和恢复时间通过在极短时间内对样品施加一个阶跃机械形变进行测量。灵敏度因子 $\text{GF} = \Delta R/(R_0 \times \epsilon)$, 其中 ϵ 为施加应变。

2.3.9. 人体关节运动监测

将 PSAG-2 有机水凝胶固定于志愿者手指关节处, 通过导线将其连接至吉时利数字源表实时监测手

指弯曲-舒展周期循环过程中的电阻变化,以验证该有机水凝胶作为人体运动传感器的可行性。人体关节运动监测试验在项目组成员自愿参与下完成,参与者已充分了解实验内容并口头知情同意。

3. 结果与讨论

3.1. AgNWs 的形貌表征

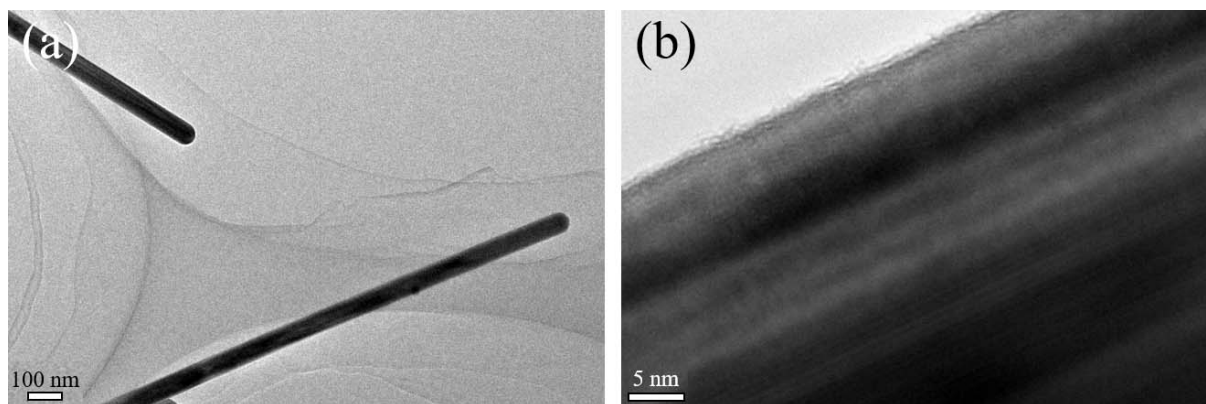


Figure 1. TEM and HRTEM images of AgNWs: (a) TEM morphology image of AgNWs; (b) HRTEM lattice fringe image of AgNWs

图 1. AgNWs 的 TEM 和 HRTEM 图像: (a) AgNWs 的 TEM 形貌图; (b) AgNWs 的 HRTEM 晶格条纹像

图 1 展示了所合成 AgNWs 的 TEM 及 HRTEM 图像。从图中可以清晰地看出,采用多元醇法合成的 AgNWs 呈现典型的一维线状形貌,尺寸均一、边缘光滑,未见明显的颗粒状团聚或结构缺陷。AgNWs 的直径分布在 40~50 nm 范围内,高分辨图像进一步展示了 AgNWs 清晰的晶格条纹,表明其具有良好的结晶性。

3.2. AgNWs 的 XRD 晶体结构分析

图 2 是 AgNWs 的 XRD 图谱。AgNWs 样品在 $2\theta = 37.0^\circ$ 、 43.2° 、 62.6° 和 76.3° 处出现四组衍射峰,分别对应面心立方(FCC)结构金属 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与 JCPDS 04-0783 标准卡片及文献报道的多元醇法 AgNWs 衍射特征一致[17][18]。衍射峰尖锐,无 Ag_2O 等杂质峰[18],表明合成的 AgNWs 结晶良好、物相较纯,与 HRTEM 观察到的清晰晶格条纹(图 1)相互印证。

与标准卡片相比,四组峰整体向低角度偏移,其中(111)、(200)、(311)晶面偏移约 1.1° , (220)晶面偏移约 1.9° 。该整体位移主要源于载玻片涂样导致的样品面高度误差,属于薄膜样品 XRD 测试中的常见系统误差[19][20];而(220)面偏移量的差异可能叠加了微弱的晶格畸变或残余应力。各峰相对位置与标准卡片吻合良好,不影响物相鉴定结果。

3.3. 有机水凝胶的力学性能分析

图 3 为 PSAG 系列水凝胶以及空白对照样品的断裂应力和应变、杨氏模量和断裂伸长率。由图 3(a)可知,四个 PSAG 样品随 AgNWs 添加量的增大,断裂应力和应变均呈先升后降的非单调趋势。当 AgNWs 浓度为 2.0 mg/mL (PSAG-2)时力学性能达到最优,断裂应力为 235.35 kPa,断裂应变达 520.33%。当 AgNWs 浓度继续增至 4.0 mg/mL (PSAG-4)和 8.0 mg/mL (PSAG-8)时,断裂应力和断裂应变有所下降,且两个高浓度样品间差异不显著,表明 AgNWs 的增强效应存在临界浓度。对比未添加 AgNWs 的空白对照组 Blank 样品,PSAG 样品的力学性能均优于 Blank 样品。Blank 样品经 60%甘油-水溶液置换后所得 Blank(G)的

断裂应力从 113 kPa 提升至 212 kPa (增幅约 87%), 断裂应变从 273% 提升至 331% (增幅约 21%)。甘油对力学性能的增强机理推测源于以下机制: 甘油分子进入凝胶网络后, 与水分子及 PVA/SA 链上的羟基形成三元氢键, 增加了物理交联点, 限制了链段过度滑移; 同时甘油的塑化效应可能改善了应力在凝胶网络中的传递均匀性。

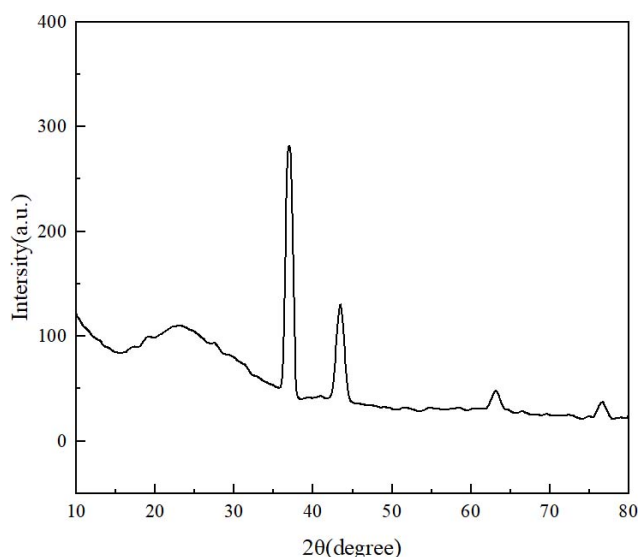


Figure 2. XRD pattern of AgNWs

图 2. AgNWs 的 XRD 图谱

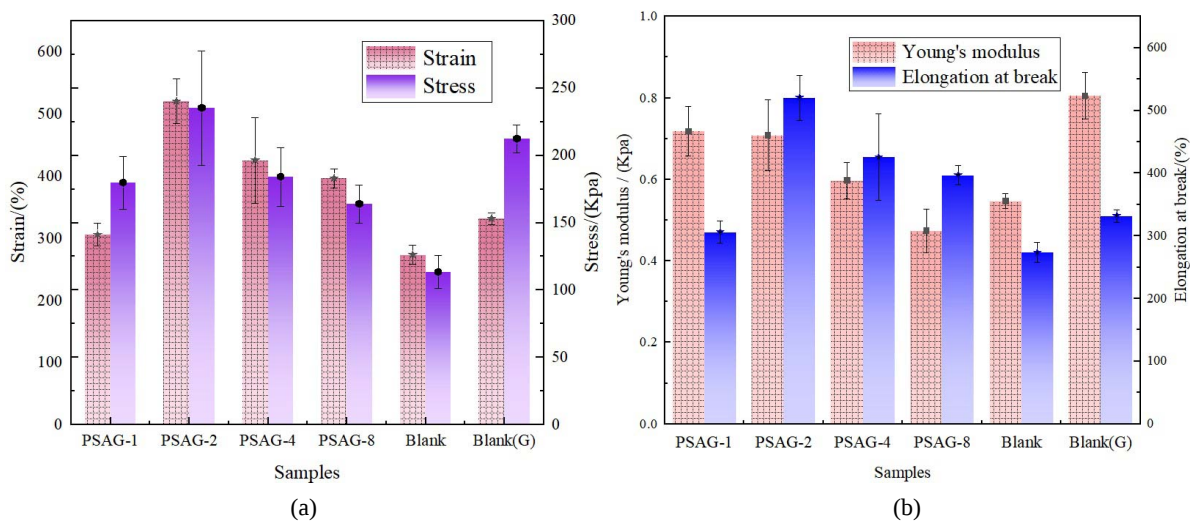


Figure 3. Tensile mechanical properties of PSAG and control groups: (a) Fracture stress and strain; (b) Young's modulus and elongation at break

图 3. PSAG 系列有机水凝胶及对照组的拉伸力学性能: (a) 断裂应力和应变; (b) 杨氏模量和断裂伸长率

由图 3(b)可知, 甘油置换使 Blank 的杨氏模量从 0.546 kPa 升至 Blank(G)的 0.805 kPa (增幅约 47%), 断裂伸长率从 273% 升至 331%。引入 AgNWs 后, PSAG-2 的杨氏模量为 0.601 kPa, 低于 Blank(G)的 0.805 kPa, 但其断裂伸长率(520.33%)远高于后者。杨氏模量反映的是材料抵抗拉伸变形的能力——模量越高, 在同等拉力下越难被拉伸。Blank(G)中甘油通过氢键限制了链段相对滑移, 表现为模量升高、伸长率增幅

相对较小。加入低浓度 AgNWs 后,一维纳米线分散于网络骨架中,与聚合物链段形成物理界面接触,但未与基体形成共价或强氢键交联,因此对材料刚性的提升作用有限。与此同时,AgNWs 在基体受力时可有效分散和传递局部应力,赋予材料更大的变形能力。因此,PSAG-2 的杨氏模量低于 Blank(G),这一“低模量、高拉伸”的特性契合柔性传感器的应用需求。

过量 AgNWs 导致力学性能下降的机制可归为两点:一是 AgNWs 在基体中局部聚集成微观缺陷和应力集中点,在外力作用下成为裂纹萌生和扩展的起点[8] [21];二是过多 AgNWs 可能干扰 SA 链上 G 嵌段与 Ca^{2+} 的有效交联,减小了离子交联网络的密度,同时阻碍 PVA 链段在冷冻-解冻过程中氢键与微晶区的形成,降低物理交联密度,两重网络交联程度同时受损,导致整体力学性能显著下降。

综上,PSAG 系列有机水凝胶的力学性能随 AgNWs 浓度呈先升后降的非单调变化,最优浓度为 2.0 mg/mL。该趋势与 Ding 等[8]在 AgNWs/PAM 体系中观察到的规律一致——低填充量时 AgNWs 作为增强填料提升力学性能,超过临界浓度后因聚集导致性能下降。后续研究均以 PSAG-2 为对象。

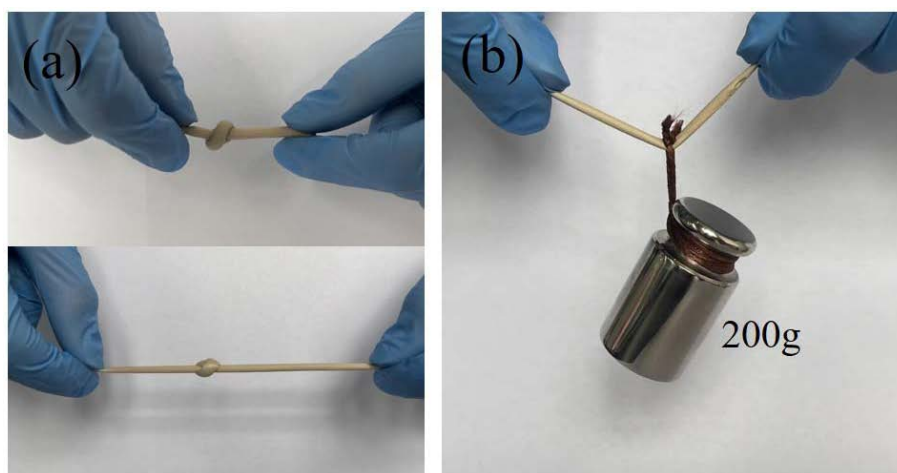


Figure 4. Mechanical performance demonstration of PSAG-2: (a) Photograph of knotting and stretching; (b) Photograph of lifting a 200 g weight

图 4. PSAG-2 有机水凝胶的力学性能展示: (a) 打结拉伸照片; (b) 悬挂 200 g 重物照片

此外,图 4 展示了 PSAG-2 有机水凝胶具有良好的柔韧性和力学强度,既可打结拉伸,又能稳定悬挂 200 g 重物。

3.4. 电导率分析

图 5(a)对比了有无甘油置换对电导率的影响。可以看出,未经甘油置换的 Blank 样品,其电导率显著高于经置换的 Blank(G)及所有 PSAG 样品。这一差异源于体系中的两条导电通道,一是 AgNWs 的电子导电,二是水中离子的离子导电。甘油置换过程中,大量自由水被高黏度的甘油替代,离子在甘油中的迁移阻力显著增大,迁移速率远低于在水中,导致离子电导贡献大幅下降。尽管 AgNWs 的电子导电通道仍然存在,但总电导率仍低于未置换样品。这表明,在本体系中水赋予的离子导电不可忽略,甘油置换在力学性能提升的同时,以牺牲部分电导率为代价。

如图 5(b)所示,PSAG 系列有机水凝胶的电导率随 AgNWs 浓度升高呈先升后降的趋势。其中,PSAG-2 的电导率(0.1935 S/m)最大,之后有所下降。这一非单调变化与力学性能的趋势一致:低浓度时 AgNWs 均匀分散,增加了有效的电子导电通路;高浓度时可能由于 AgNWs 在基体中局部聚集,不但未能进一步

拓展导电网络，反而阻碍了离子的有效迁移路径，总电导率回落。所有样品测试误差均较小，表明各组平行实验间重复性高，数据可信。

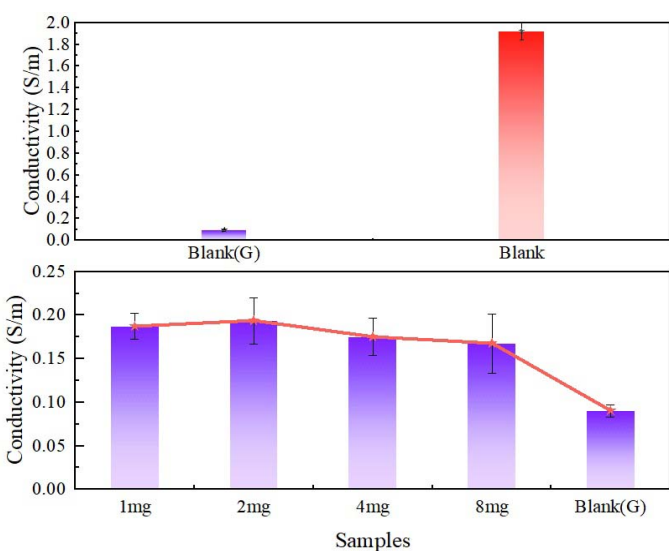


Figure 5. Electrical conductivity of PSAG series organohydrogels and control groups: (a) Comparison before and after glycerol replacement; (b) Conductivity variation with AgNWs concentration of PSAG series
图 5. PSAG 系列有机水凝胶及对照组的电导率: (a) 甘油置换前后电导率对比; (b) PSAG 系列电导率随 AgNWs 浓度变化

3.5. 溶胀性能与凝胶分数分析

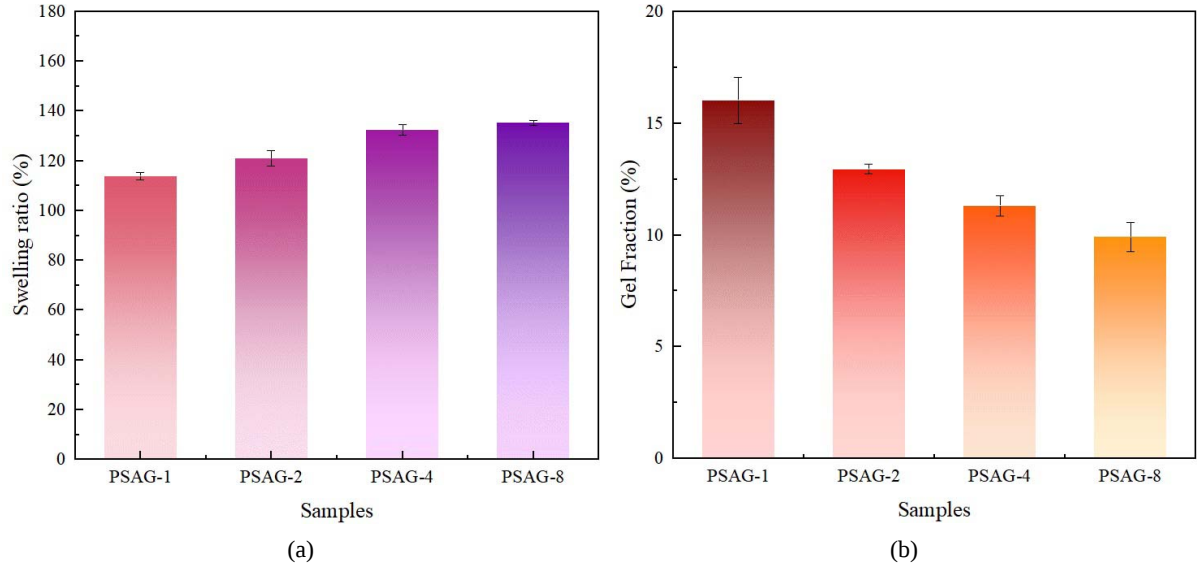


Figure 6. Swelling properties and gel fractions of PSAG: (a) Swelling ratio; (b) Gel fraction
图 6. PSAG 系列有机水凝胶的溶胀性能和凝胶分数: (a) 溶胀比; (b) 凝胶分数

图 6(a)展示了 PSAG 系列有机水凝胶的平衡溶胀率。四个样品的溶胀率依次为: PSAG-1 约 113%、PSAG-2 约 120%、PSAG-4 约 132%、PSAG-8 约 135%，即随着 AgNWs 浓度的增加，溶胀率呈递增趋势。

这一趋势可从交联密度角度解释: AgNWs 含量越高, 对 PVA 和 SA 链段的空间位阻效应越强, 两重网络的交联密度均随 AgNWs 浓度升高而减小, 意味着凝胶网络网格尺寸变大, 水分子更容易进入并滞留于网络内部, 表现为溶胀率增大。

图 6(b)给出了对应的凝胶分数数据, 进一步印证了上述交联密度下降的判断。PSAG 的凝胶分数随 AgNWs 含量增加而逐步下降: PSAG-1 约 17%、PSAG-2 约 12%、PSAG-4 约 11%、PSAG-8 约 9%。凝胶分数反映的是网络中被有效交联固定、不被浸洗脱除的组分比例——交联越密, 固定化组分越多, 凝胶分数越高。AgNWs 的引入削弱了两重网络的交联完整度, 未交联或交联松散的组分在浸洗过程中被溶出, 导致凝胶分数递减。

3.6. 热重分析

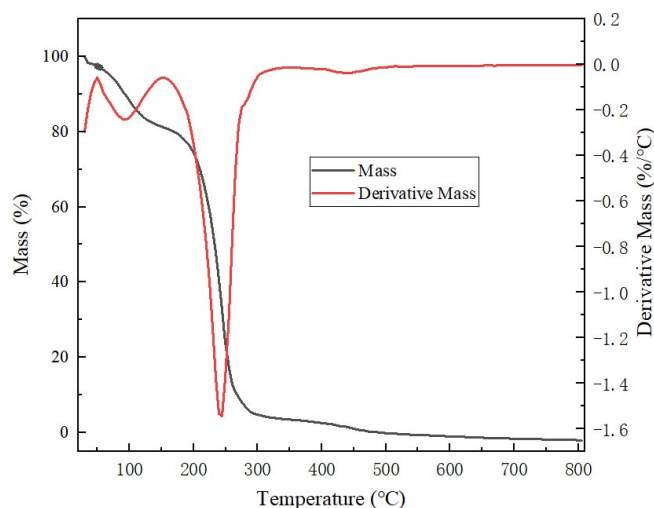


Figure 7. TG and DTG curves of PSAG-2 organohydrogel under N_2 atmosphere

图 7. PSAG-2 有机水凝胶在 N_2 气氛下的 TG 和 DTG 曲线

从图 7 中可以看出, PSAG-2 的受热分解大致分为四个阶段。第一阶段($30^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$)重量减少了约 15.3%, DTG 曲线在 95°C 左右有一个小峰, 这主要是由水凝胶中的水分蒸发导致。第二阶段($130^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$)是失重最严重的阶段, 重量减少了约 73.5%, DTG 曲线在 240°C 出现了一个很尖锐的大峰($1.41\%/^{\circ}\text{C}$)。这个阶段失重很多, 可能是因为甘油大量挥发、PVA 上的羟基分解以及海藻酸钠的结构被破坏三个过程同时发生。第三阶段($280^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$)失重约 7.1%, 主要原因是 PVA 的碳链骨架断裂。第四阶段($400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$)失重约 3.5%, 主要是一些残留的碳继续分解。

3.7. 传感性能分析

3.7.1. 微小形变及较大形变下的响应曲线

传感性能是评价导电有机水凝胶在可穿戴传感器件中应用潜力的核心指标。图 8 给出了 PSAG-2 在两组应变范围下的电阻相对变化 $\Delta R/R_0$ 循环响应曲线。

图 8(a)为 0.5%至 5%低应变范围内的测试结果。可以看出, 即使在 0.5%的极微小形变下, $\Delta R/R_0$ 仍能产生清晰可辨的稳定响应信号, 表明该有机水凝胶对微弱变形具有良好的感知能力。在 1.0%和 5.0%的循环拉伸下, 各周期信号波形的峰值与谷值保持稳定, 未见衰减或偏移, 说明在该应变范围内导电网络经反复拉伸-释放后可恢复至初始状态, 具有良好的重现性。

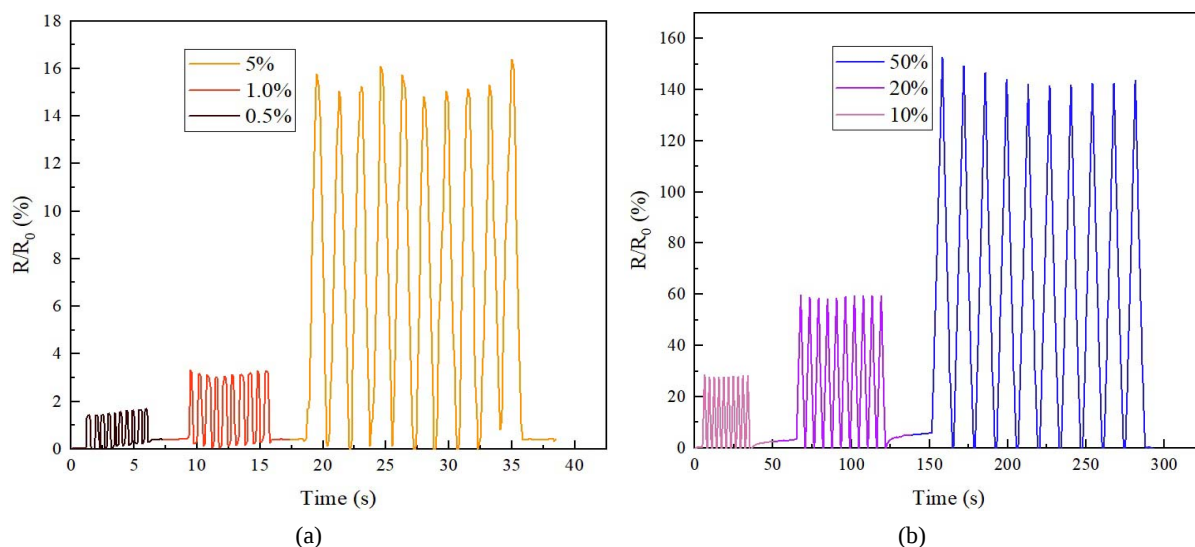


Figure 8. Relative resistance variation of PSAG-2 organohydrogel under cyclic tensile loading: (a) Low strain range (0.5%~5%); (b) Higher strain range (10%~50%)

图 8. PSAG-2 有机水凝胶在循环拉伸下的相对电阻变化：(a) 低应变范围(0.5%~5%); (b) 较高应变范围(10%~50%)

图 8(b)进一步考察了 10%至 50%较高应变范围内的电阻响应行为。随着施加应变从 10%增大至 50%， $\Delta R/R_0$ 的响应幅值相应增大，信号强度逐步提高。在 10%、20%和 50%三个应变水平下，经过数次循环拉伸 - 释放后，信号曲线的峰值与波形均保持一致，未见明显的信号衰减或基线漂移。这表明在此应变范围内，导电网络在卸载后能够恢复至初始状态，网络结构在重复加载下具有一定的稳定性。

综合图 8(a)与图 8(b)来看，PSAG-2 在 0.5%~50%的宽应变范围内均可输出稳定可重复的电阻响应，且响应幅值随应变递增而单调增大，为后续灵敏度因子分析提供了基础。

3.7.2. 响应时间和恢复时间

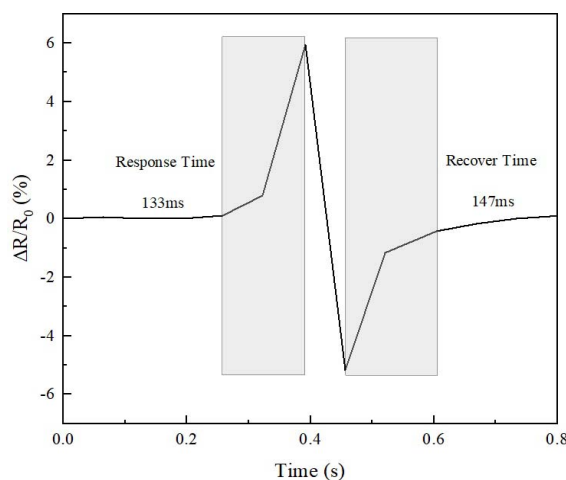


Figure 9. Response time and recovery time of PSAG-2

图 9. PSAG-2 有机水凝胶的响应时间与恢复时间

响应时间是衡量传感器对应变响应速度的重要指标。图 9 为 PSAG-2 在单次阶跃形变刺激下的电阻变化响应曲线。通过对初始响应和恢复阶段的曲线进行放大分析，可得 PSAG-2 的响应时间为 133 ms，

恢复时间为 147 ms。人体关节运动的典型时间尺度在数百毫秒量级——以手指弯曲动作为例，从起始到完全弯曲通常耗时约 300~500 ms，PSAG-2 的响应时间(133 ms)远短于这一窗口，意味着传感器能在动作完成之前即完成信号响应，不会因响应滞后而导致动作漏检。恢复时间(147 ms)与响应时间接近，表明导电网络在应变解除后能迅速回位，便于连续监测中的实时追踪。

3.7.3. 灵敏度因子(GF)

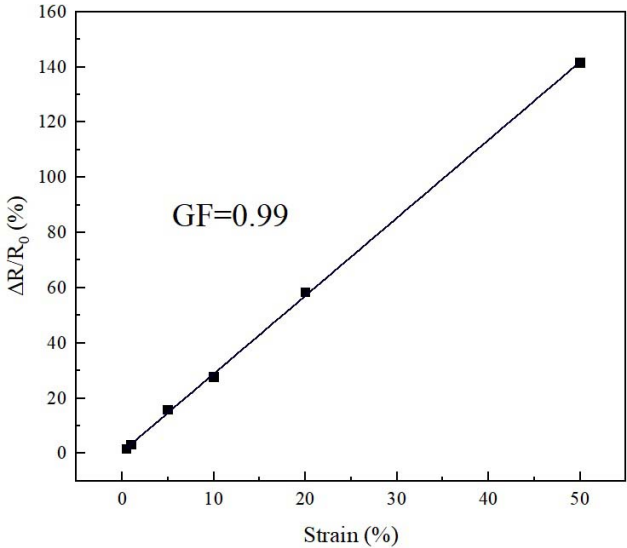


Figure 10. Gauge factor (GF) of PSAG-2
图 10. PSAG-2 有机水凝胶的灵敏度因子(GF)

灵敏度因子(GF)反映了电阻变化与施加应变之间的线性关系。图 10 展示了 PSAG-2 在 0%~50%应变范围内的 $\Delta R/R_0$ -应变曲线。从图中可以观察到，在 0%~50%应变范围内，实验数据点高度符合线性拟合，GF 值计算为 0.99，表明在该应变范围内 GF 保持恒定，传感器具有稳定一致的线性响应特性。线性电阻-应变响应可有效简便地实现信号标定和解读，有利于后续在传感器集成中应用。GF 值接近 1，这从机理上解释了图 6 中各应变水平下信号波形的高重现性和低漂移特征。

Table 1. Comparison of properties between PSAG-2 and reported conductive hydrogels/organohydrogels in literature
表 1. PSAG-2 与文献报道导电水凝胶/有机水凝胶的性能对比

材料	断裂伸长率 (%)	断裂应力 (kPa)	电导率 (S/m)	GF	线性度 R^2	响应时间 (ms)	抗冻保湿	文献
PSAG-2	520	235	0.19	0.99	>0.99	133	甘油置换	本文
PVA/SA/MXene	263	—	0.007	0.97	—	62.5	无	[13]
PVA/SA/CNTs 纤维	270	—	—	1.88	非线性	—	2.6%甘油	[21]
AgNWs/PAAm-Alg	500	—	0.618	—	—	—	无	[22]
AgNWs/PAM	4500	2200	0.44	—	—	—	无	[8]

PSAG-2 与近年来代表性导电水凝胶/有机水凝胶的性能对比见表 1。力学性能方面，PSAG-2 的断裂伸长率(520%)和断裂应力(235 kPa)明显高于同基体的 PVA/SA/MXene 体系[13]和 PVA/SA/CNTs 纤维[17]，

略高于 AgNWs/PAAm-Alg 体系[13], 但远低于 AgNWs/PAM 体系[8], 表明 PVA/SA 双网络在确保良好柔韧性的同时, 其力学上限受基体特性制约。导电性能方面, PSAG-2 的电导率(0.19 S/m)介于 PVA/SA/MXene 与 AgNWs/PAAm-Alg 和 AgNWs/PAM 之间, 体现了 AgNWs 填充与甘油置换对电导率的影响, 甘油在提升力学性能的同时抑制了离子电导贡献, 使总电导率低于未做甘油置换的 AgNWs 体系。传感性能方面, PSAG-2 的 GF 值(0.99)与 PVA/SA/MXene 接近, 低于 PVA/SA/CNTs 纤维。响应时间方面, PSAG-2 (133 ms)略长于 PVA/SA/MXene, 但两者均远短于人体关节运动的典型时间尺度(300~500 ms), 均可满足实时监测需求。制备层面, PSAG-2 采用冻融-离子交联协同策略, 无需有机合成或引发剂, 与 PVA/SA/MXene 工艺路径一致, 较 Ag-S 配位预合成法[8]和湿法纺丝工艺[17]更为简便。综上, PSAG-2 以高度线性的电阻-应变响应($R^2 > 0.99$)、低检测限(0.5%)、甘油置换赋予的抗冻保湿性能, 在 PVA/SA 基双网络导电有机水凝胶体系中实现了力学、导电与传感综合性能的较均衡提升。

3.8. 关节运动监测应用展示

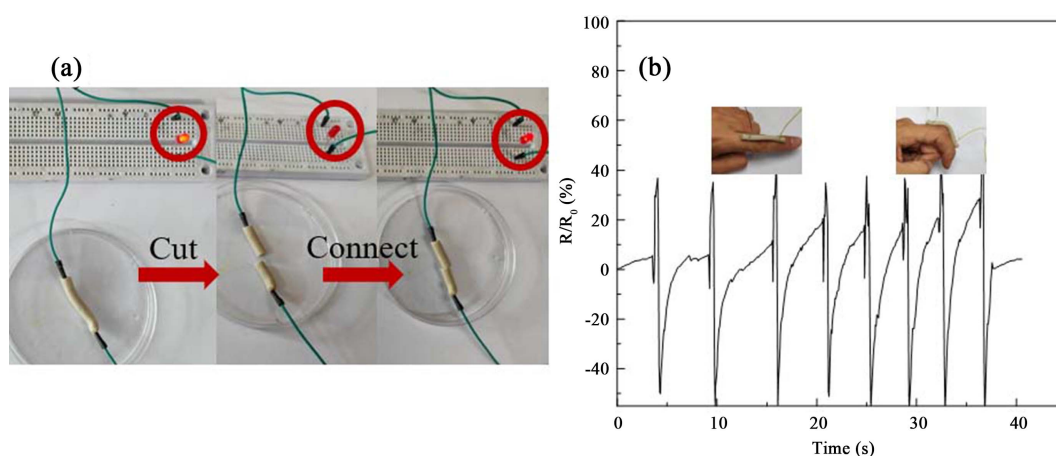


Figure 11. Conduction demonstration and motion monitoring of PSAG-2 hydrogel: (a) Conduction on-off demonstration; (b) Real-time resistance response signals for human finger joint motion monitoring

图 11. PSAG-2 有机水凝胶的导电演示与运动监测: (a) 导电通断演示实验; (b) 人体手指关节运动监测的实时电阻响应信号

将有机水凝胶接入带有 LED 的串联回路中, 进行导电性的可视化演示(图 11(a))。实验观察到, 当有机水凝胶保持完整时, LED 被点亮, 回路呈通路状态; 当有机水凝胶被切断时, LED 熄灭; 将切断的两端重新拼接接触, LED 立即再次点亮, 表明其电导的可控恢复性良好。

进一步将 PSAG-2 有机水凝胶固定于手指关节处, 监测手指反复弯曲与舒展动作对应的实时电信号变化。结果表明(图 11(b)), 手指每完成一个“舒展-弯曲-舒展”的动作周期, 电阻均同步发生相应变化: 手指弯曲时有机水凝胶被拉伸, 电阻升高, $\Delta R/R_0$ 增大; 手指舒展恢复原状, 电阻随之回到接近初始值。从信号曲线中可以清晰地辨识出每一次弯曲和复原的动作节点, 信号波形连续且一致, 无明显的干扰尖峰或基线漂移, 表明 PSAG-2 有机水凝胶可将人体的运动信号可靠地转换为电信号, 为柔性可穿戴的运动监测应用提供了材料基础。

4. 结论

本文设计并制备了 AgNWs/聚乙烯醇/海藻酸钠双网络导电有机水凝胶(PSAG), 系统考察了 AgNWs 浓度对力学性能、电导率、溶胀行为及传感性能的影响, 并评估了甘油溶剂置换的协同增强效应。AgNWs 的最优添加浓度为 2.0 mg/mL, 所获 PSAG-2 兼具高断裂伸长率(520.33%)、较高断裂应力(235.35 kPa)、

适中电导率(0.1935 S/m)以及高度线性的应变 - 电阻响应($GF = 0.99$, 0%~50%应变范围)。甘油溶剂置换使空白凝胶的断裂伸长率、断裂应力和杨氏模量分别提升 21%、87%和 47%。过量 AgNWs (≥ 4.0 mg/mL)可能会干扰 SA/ Ca^{2+} 离子交联网络的形成, 导致力学性能下降和溶胀率升高。PSAG-2 实现了对人体手指关节运动信号的实时、可重复捕获, 响应/恢复时间分别为 133 ms 和 147 ms。

基金项目

西北民族大学国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: 202410742034);

西北民族大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号: 31920240085)。

参考文献

- [1] 邵亮, 柳明珠, 邱建辉, 等. 导电水凝胶的制备[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 923-929.
- [2] 刘剑桥, 舒浩然, 王晓玲, 等. 导电水凝胶的构筑设计及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 182-190.
- [3] 王思恒, 杨欣欣, 刘鹤, 等. 导电水凝胶的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2646-2664.
- [4] 郑静霞, 陈国旗, 缪玥钥, 等. 高性能水凝胶传感器研究进展[J]. 功能高分子学报, 2022, 35(4): 299-313.
- [5] 宫悦, 程一竹, 胡银春. 高分子导电水凝胶的制备及在柔性可穿戴电子设备中的应用[J]. 化学进展, 2022, 34(3): 616-629.
- [6] 陈亚娟. 聚乙烯醇/海藻酸钠基吸湿复合水凝胶包芯纱的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2025.
- [7] 战瑛洁, 薛巍, 冯笑. 基于海藻酸钠水凝胶敷料的制备及其性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2024, 32(4): 13-18.
- [8] 丁晶晶, 剧芳, 刘春华, 等. 高强度银纳米线/聚丙烯酰胺复合水凝胶的制备及导电性能研究[J]. 高分子学报, 2022, 53(8): 942-951.
- [9] 常子贡, 吴若梅, 武帅, 等. 多元醇法制备纳米银线及其性能研究[J]. 绿色包装, 2019(12): 54-59.
- [10] 王娇羽. 银纳米线的制备及其在柔性导电膜中的应用[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [11] 杜逸纯, 刘治华. 纳米银线制备技术的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2020, 21(1): 25-28.
- [12] 徐嘉磊. 高长径比银纳米线的调控合成及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2025.
- [13] Wang, T., Wang, J., Li, Z., Yue, M., Qing, X., Zhang, P., et al. (2021) PVA/SA/MXENE Dual-Network Conductive Hydrogel for Wearable Sensor to Monitor Human Motions. *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, Article No. 51627. <https://doi.org/10.1002/app.51627>
- [14] 李贤威, 邢磊, 邵春颖, 等. 基于聚乙烯醇-海藻酸钠-硼酸并搭载环丙沙星的复合水凝胶的制备及表征[J/OL]. 复合材料学报: 1-12. <https://www.cnki.net/Resolution/Handler?doi=10.13801/j.cnki.fhclxb.20251124.002>, 2026-04-16.
- [15] 周文涛. 海藻酸钠基水凝胶双网络结构调控机制及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2025.
- [16] 王婷婷, 王金清, 岳铭强, 等. 负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 3008-3017.
- [17] Li, Y.L., Wang, Y., Wu, J.Q., Pan, Y., Ye, H. and Zeng, X. (2023) Synthesis of Silver Nanowires Using a Polyvinylpyrrolidone-Free Method with an *Alpinia zerumbet* Leaf Based on the Oriented Attachment Mechanism. *ACS Omega*, **8**, 2237-2242. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06481>
- [18] Li, Y.X., Guo, S.L., Yang, H.W., Chao, Y., Jiang, S. and Wang, C. (2018) One-Step Synthesis of Ultra-Long Silver Nanowires of over 100 Mm and Their Application in Flexible Transparent Conductive Films. *RSC Advances*, **8**, 8057-8063. <https://doi.org/10.1039/c7ra13683h>
- [19] Karol Tyc, (2025) The Effect of Sample Displacement on X-Ray Diffraction Results in Bragg-Brentano Geometry. *Technical Sciences*, **28**, 265-279. <https://doi.org/10.31648/ts.11953>
- [20] Harrington, G.F. and Santiso, J. (2021) Back-to-Basics Tutorial: X-Ray Diffraction of Thin Films. *Journal of Electroceramics*, **47**, 141-163. <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6>
- [21] 王蕊宁, 郭海冰, 石康平, 等. PVA/SA/CNTs 水凝胶纤维的制备及其性能[J/OL]. 西安工程大学学报: 1-8. <https://link.cnki.net/urlid/61.1471.N.20260306.1440.002>, 2026-06-01.
- [22] 王凤旭. AgNWs/PAAm-Alg 导电水凝胶的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2024.