引用格式：雷通达，段星茹，冯亚亚，等. 抗溶胀导电水凝胶的设计及其应用[J]. 材料工程，2026，54(3)：1-24.
LEI Tongda，DUAN Xingru，FENG Yaya，et al. Design and application of anti-swelling conductive hydrogels[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(3)：1-24.

抗溶胀导电水凝胶的设计及其应用

雷通达[1]，段星茹[1]，冯亚亚[1]，李冬鹏[2]，范　杰[1]，张青松[2,3,4*]
（1 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2 天津工业大学 材料科学与工程学院，
天津 300387；3 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室，天津 300387；
4 烟台南山学院 纺织与服装学院，山东 烟台 265713）

摘要：水凝胶是一种由聚合物组成的具有三维网络结构的软材料，由于其具有良好的柔韧性、弹性、高吸水性、生物相容性以及与生物组织的相似性，已被广泛应用于环境工程和生物医学等领域。与传统水凝胶相比，导电水凝胶还具有优异的导电性，这使其在远程健康监测、人体运动检测、电子皮肤、人机界面和软机器人等新兴领域显示出巨大的潜力。因此，近年来人们致力于开发多种性能的导电水凝胶并探索其在各种领域中的应用。目前，根据传输介质的不同，导电水凝胶可以分为电子导电水凝胶和离子导电水凝胶。通常，导电水凝胶可以通过将导电材料掺入水凝胶基质中来制备。然而，随着对水凝胶研究的不断深入，人们对导电水凝胶的性能要求也不断提高，特别是水凝胶的抗溶胀特性。在液相环境中不必要的溶胀会导致水凝胶的力学性能、电导率降低，并且伴随着传感信号的失真。因此，迫切需要制备兼具良好导电性和抗溶胀性能的导电水凝胶。本综述首先对不同类型的导电水凝胶的制备方法进行了讨论。其次，讨论了几种构建抗溶胀导电水凝胶的策略，包括超分子水凝胶、双网络水凝胶等。最后，介绍了抗溶胀导电水凝胶的主要应用领域。

关键词：导电水凝胶；抗溶胀性；柔性传感器；可植入电子设备
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000247　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000247
中图分类号：TQ427.26　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)03-0001-24

Design and application of anti-swelling conductive hydrogels

LEI Tongda[1]，DUAN Xingru[1]，FENG Yaya[1]，LI Dongpeng[2]，FAN Jie[1]，ZHANG Qingsong[2,3,4*]
（1 School of Textile Science and Engineering，Tiangong University，Tianjin 300387，China；
2 School of Material Science and Engineering，Tiangong University，Tianjin 300387，China；
3 State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials，Tiangong University，Tianjin 300387，China；
4 College of Textile and Clothing，Yantai Nanshan University，Yantai 265713，Shandong，China）

Abstract：Hydrogel，a soft material composed of polymers with a three-dimensional network structure，has been widely used in fields such as environmental engineering and biomedicine due to its excellent flexibility，elasticity，high water absorption，biocompatibility，and similarity to biological tissues. Conductive hydrogels also have excellent electrical conductivity compared to traditional hydrogels，which makes them show great potential in emerging fields such as remote health monitoring，human motion detection，electronic skin，human-machine interface and soft robotics. Therefore，in recent years，efforts have been made to develop conductive hydrogels with a variety of properties and explore their applications in various fields. Currently，conductive hydrogels could be classified into electronically conductive hydrogels and ionically conductive hydrogels according to the transmission medium. Usually，conductive hydrogels can be prepared by doping conductive materials into the hydrogel matrix. However，with the continuous deepening of the research on hydrogels，the performance requirements of conductive hydrogels have been increasing，especially the anti-swelling properties of hydrogels. Unwanted swelling in the liquid-phase environment

leads to a decrease in the hydrogel's mechanical properties, electrical conductivity, and is accompanied by a distortion of the sensing signal. Therefore, there is an urgent need to prepare conductive hydrogels with both good electrical conductivity and swelling resistance. In this review, firstly, the preparation methods of different types of conductive hydrogels are discussed. Secondly, several strategies for constructing swelling-resistant conductive hydrogels are discussed, including supramolecular hydrogels, dual-network hydrogels, and so on. Finally, the main application areas of anti-swelling conductive hydrogels are presented.

Key words: conductive hydrogel; anti-swelling; flexible sensor; implantable electronic device

水凝胶是由单体和/或聚合物在水介质中通过化学或物理相互作用(包括物理缠结、静电作用、金属配位、共价交联等)合成的具有三维交联网络结构的软湿材料[1-3],其特点是可以吸收大量水分而溶胀,但不会溶解。这种吸水溶胀行为不仅是水凝胶在干燥状态下的一个重要特征,也是大多数水凝胶在水性环境中应用时的常见行为[4]。这是因为水凝胶通常是在非平衡溶胀条件下制备而成。此外,高含水量和多孔结构赋予水凝胶良好的柔软度,类似于天然活组织[5]。另一方面,各种类型的生物相容性聚合物的使用赋予了水凝胶优异的生物相容性[6]。水凝胶内部组分和结构可以促进生物和化学物质在其网络结构中的均匀分布,并对营养物质、代谢产物和无机物(O_2、CO_2等)具有良好的渗透性[7-8]。这些优异的性能使水凝胶在许多领域得到了广泛应用,特别是生物医学领域。例如,水凝胶可以用作药物载体,药物在水凝胶溶胀后通过扩散实现释放。此外,它们还可以作为伤口敷料促进皮肤等组织的快速愈合。

然而,随着人们对水凝胶的研究不断深入,其应用正从传统领域扩展到软体机器人、智能执行器和柔性传感器等新兴领域[9-10]。这些领域对水凝胶的性能提出了更严格的要求,例如高柔韧性、出色的可拉伸性、高导电性、良好的自修复性、优异的黏附性、防冻性和刺激响应性等[11]。特别是,它们对力学性能和尺寸稳定性的要求更高,而并不是良好的溶胀性。因为吸水溶胀引起的体积膨胀会极大地降低水凝胶的力学性能,并且引入的导电物质如果没有强烈束缚会扩散出水凝胶网络,这将不可避免地导致水凝胶在传感器领域中传感能力的恶化[12-13]。此外,在生物医学应用中,例如组织工程中用于器官或组织再生的支架材料,将水凝胶植入体内后,水凝胶的力学性能会因吸收体液而溶胀受到严重削弱,还可能出现压缩甚至损坏周围的器官或组织的情况[14-15]。因此,对于水凝胶而言,在某些特定的应用中赋予其出色的抗溶胀性能是非常有必要的。

导电水凝胶作为水凝胶材料的一个分支,因其具有高柔韧性、可拉伸性、可调节的力学性能和优异的导电性等优点,在可穿戴电子设备和生物医学领域引起了广泛的研究兴趣。导电水凝胶通常将导电聚合物、碳基纳米材料、金属基纳米材料或离子盐等掺入弹性三维水凝胶网络中来构建[11,16]。然而,导电填料与聚合物网络之间的相分离通常会导致机械和导电稳定性降低。因此,要使导电水凝胶具有良好的性能,就必须确保聚合物网络与导电添加剂之间稳定而牢固的结合。本文首先对导电水凝胶进行了分类,并介绍了基于不同导电填料的导电水凝胶的制备方法。然后,讨论了几种构建抗溶胀导电水凝胶的策略,包括超分子水凝胶、双网络水凝胶和多重交联网络水凝胶等。最后,介绍了抗溶胀导电水凝胶的应用领域,并讨论了抗溶胀导电水凝胶的未来挑战和前景。

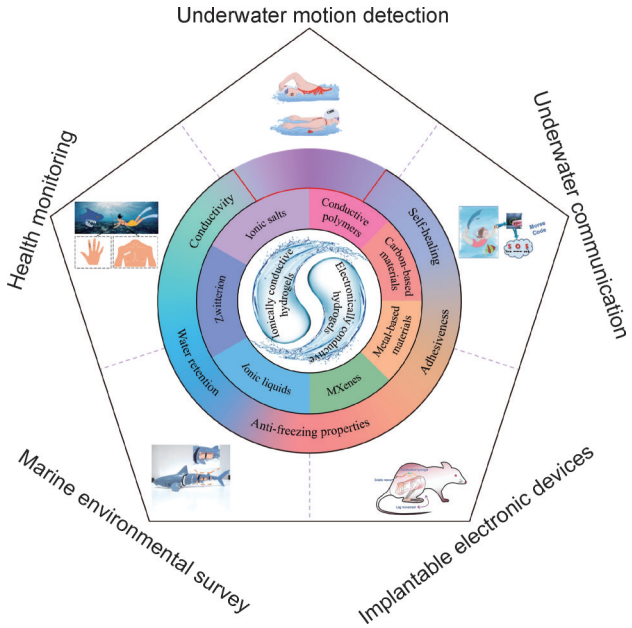


图1 导电水凝胶的分类、性能以及抗溶胀导电水凝胶的应用

Fig.1 Classification and properties of conductive hydrogels and applications of anti-swelling conductive hydrogels

1　导电水凝胶的分类与制备

受水凝胶化学结构和合成方法的启发，导电水凝胶可以通过在提供结构支撑的传统水凝胶和提供导电性的各种导电填料之间形成复合物来制备[17]。目前，导电水凝胶根据传输介质的不同大致可以分为两大类：电子导电水凝胶和离子导电水凝胶。

1.1　电子导电水凝胶

电子导电水凝胶是通过与导电材料复合或杂化而制备的。这里的导电材料通常分为四类：导电聚合物（如聚苯胺（PANI）、聚吡咯（PPy）、聚噻吩（PTh）、聚（3，4-乙烯二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸酯）[PEDOT：PSS]）等），碳基材料（如碳纳米管（CNT）、石墨烯、氧化石墨烯（GO）、还原氧化石墨烯（rGO）等），金属材料（金/银纳米线/纳米颗粒、液态金属（LMs）等）和MXenes。因此，在本节中，主要基于这一分类对电子导电水凝胶进行详细讨论。

1.1.1　导电聚合物基导电水凝胶

导电聚合物是一类具有高电子导电性的有机聚合物，其特点是在整个聚合物链中存在交替的双键和单键[18]。基于导电聚合物的电子导电水凝胶的电子电导率主要取决于导电聚合物的由局域σ键和π键所组成的共轭结构[19]。当聚合反应发生时，π键之间的p轨道相互重叠，引发电子重新分布[19]。在离域效应下，离域电子可在聚合物主链内自由移动，从而产生电子移动和导电性。常见的导电聚合物包括PANI、PPy、PTh和PEDOT：PSS。由于它们具有类似于金属和半导体的电学和光学特性，同时还保留了常见聚合物的特性，例如价格低廉且易于合成等特性，在过去几年里引起了人们极大的研究兴趣，并被广泛用于制备导电水凝胶。目前，根据是否存在水凝胶基体成分，基于导电聚合物的导电水凝胶的设计和制备技术主要有两种[20-21]：（1）复合导电聚合物水凝胶，在绝缘水凝胶基体中引入导电聚合物，形成交联网络；（2）纯导电聚合物水凝胶，在没有任何绝缘水凝胶基体的情况下，利用特殊的分子间作用力或添加交联剂和引发剂，使导电聚合物链同时生长和交联，从而形成凝胶体系。

对于第一种方法，通常通过在导电聚合物和绝缘水凝胶基体之间形成分子级复合材料或互穿网络来制备。在这里，导电聚合物通常被认为是导电填料。然而，当它们用作水凝胶网络中的导电填料时，由于高度共轭聚合物链的刚性和这些疏水性聚合物链在聚合过程中倾向于在水中扭曲和缠结而聚集，导致这种复合导电聚合物水凝胶表现出较差的机械强度和较低的电导率[9]。因此，为了解决这一问题，研究人员仍在继续研究使用各种策略来提高复合导电聚合物水凝胶的性能。目前，已经提出了原位聚合和直接聚合两种策略来制备复合导电聚合物水凝胶。

通常，原位聚合策略包括两个步骤：首先通过聚合反应制备出绝缘聚合物水凝胶骨架；然后将其浸入导电聚合物单体溶液中，通过化学氧化聚合（这需要将氧化剂如过硫酸盐或Fe^{3+}引入单体溶液中）或电化学聚合（施加电压）来获得复合导电聚合物水凝胶[20]。从制备过程中可以得知，原位聚合是导电聚合物单体在绝缘水凝胶基质中的聚合，这是一个渗透过程。例如，在盐酸（HCl）介质中使用过硫酸铵（APS）作为氧化剂，通过在由湿法纺丝制备的壳聚糖（CS）水凝胶纤维表面原位化学聚合苯胺得到了CS/PANI导电聚合物水凝胶微纤维。据报道，该复合导电聚合物水凝胶纤维具有2.856×10^{-2} S·cm^{-1}的电导率，比CS/PANI复合膜的电导率高出约两个数量级[22]。然而，由于水凝胶中富含的亚微米孔几乎不允许导电聚合物单体在整个水凝胶基质中充分渗透，导致通过这种方法获得的导电聚合物水凝胶形成了一种核壳结构材料，其壳为导电聚合物，而核心为不导电的绝缘聚合物骨架[23]。此外，由于导电聚合物的疏水特性，这将使得导电聚合物单体在原位聚合过程中不能在水凝胶基质中均匀聚合，从而导致形成了不连续的导电相，这会影响最终导电聚合物水凝胶的电化学和力学性能[20]。因此，为了提高疏水性导电单体与水凝胶的相容性以使其能够在亲水性水凝胶网络中均匀聚合，研究人员提出了许多具有建设性的解决方案。如，Wang等[24]选择PANI作为导电成分，聚（异丙基丙烯酰胺）（PNIPAAm）作为热响应成分制备了具有双重协同网络的高拉伸性导电水凝胶。其中，掺杂剂植酸（PA）在苯胺原位聚合过程中充当交联剂，促进了水凝胶基质中连续导电聚合物网络的形成。所制备的导电水凝胶显示出约0.07 S·m^{-1}的电导率，这可以根据PA的掺入量进行调节。Zhu等[25]也报告了类似的研究工作。他们通过PA作为掺杂剂和交联剂的情况下将PANI导电相掺入聚离子络合物基质中制备了坚韧且导电的混合水凝胶。其中，由1.5 mol/L苯胺制备的水凝胶表现出8.31 MPa的拉伸模量和1.4 S·m^{-1}的电导率。当然，使用PA做掺杂剂和交联剂的方法也可用于制备PPy导电水凝胶[26]。

另一种获得复合导电聚合物水凝胶的方法是直接聚合法。它是指在聚合前将导电聚合物单体或溶液与水凝胶前驱体溶液混合，然后通过加入交联剂或改变外部条件来制备复合导电聚合物水凝胶[20]。与

原位聚合相比，直接聚合更加方便，因为它可以简单地通过“一锅法”制备导电聚合物水凝胶，并且能够有效解决导电聚合物单体在整个水凝胶基质中分布不均的问题[20]。在常见的导电聚合物中，最好和最重要的一种是PEDOT。需要指出的是，由于PEDOT具有不溶不熔的特性，因此需要引入不导电的PSS组分，并通过PSS链上亲水的磺酸基团将PEDOT制备成PEDOT:PSS水分散液。因此，PEDOT:PSS是一种典型的核壳结构，由卷曲的亲水性PSS^-壳围绕疏水性$PEDOT^+$核组成[27]。由于具有良好的水分散性，PEDOT:PSS通常用于使用直接聚合法来制备导电聚合物水凝胶。例如，Zhang等[28]通过将PEDOT:PSS分散体与两性聚合物聚(N-羟乙基丙烯酰胺-共-甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱)(P(HEAA-co-SBAA))直接聚合形成互穿聚合物网络(IPN)复合水凝胶，实现了优异力学性能、生物相容性以及应变传感性能的有机结合(图2(a))。该水凝胶的IPN结构是通过亲水性聚HEAA之间的氢键以及两性离子聚SBAA和导电PEDOT:PSS聚合物之间的静电作用实现物理交联的。正是由于其内部存在的丰富的氢键和静电相互作用，所得P(HEAA-co-SBAA)/PEDOT:PSS水凝胶表现出了4000%～5000%的超高拉伸性、约0.5 MPa的拉伸强度、室温下3 min快速自修复性能以及在多种界面的高黏附性。此外，两性离子网络的高度平衡电荷与高导电性PEDOT:PSS的结合，促进了电荷通过最佳导电路径的转移。

对于第一种方法，可以通过原位聚合和直接聚合的方法解决导电聚合物单体在聚合过程中易于聚集而导致其电导率降低的问题。其中，最简单直接的方法是选择具有成本效益的合成路线通过简单地掺入掺杂剂/交联剂来交联聚合物以形成均匀的导电网络，这可以大大提高复合导电聚合物水凝胶的导电性。此外，直接聚合比原位聚合显示出更加方便的制备过程，这使得直接聚合法更有利于复合导电聚合物水凝胶在各领域中的应用。

对于第二种方法，由于在没有绝缘水凝胶基质存在的情况下直接形成纯导电聚合水凝胶，因此可以有效克服复合导电聚合物水凝胶中因非导电水凝胶基质而干扰导电聚合物之间的相互连接所导致的电性能不足的限制。目前，多种方法已被用于制备纯导电聚合物水凝胶，如酸诱导、干退火等。

为了制备不含绝缘水凝胶基质的纯导电聚合物水凝胶，研究人员使用具有多官能团的小分子作为掺杂剂，直接使导电聚合物单体(如苯胺和吡咯(Py))聚合形成导电聚合物水凝胶。PA是最常用的小分子掺杂剂，Bao团队[29]报道了第一个使用PA作为掺杂剂和交联剂，直接形成了不含绝缘聚合物的纯PANI导电聚合物水凝胶(图2(b))。PA是一种含有多个羟基(—OH)官能团的酸，每个PA分子含有六个磷酸基团[29]。这些磷酸基团可以使PANI链上的氮质子化。因此，每个PA分子可与多个PANI分子链相互作用，从而形成网状水凝胶网络[30]。这种合成纯导电聚合物水凝胶的路线十分简便，只需要将氧化引发剂与苯胺单体和PA混合即可。单宁酸(TA)和铜酞菁-3,4′,4″,4‴-四磺酸四钠盐(CuPcTs)已被用作原位聚合PPy水凝胶的掺杂剂和凝胶剂。例如，Zhou等[31]使用TA作为掺杂剂和交联剂原位聚合PPy(图2(c))。TA通过自身的酚羟基与PPy上的质子化氮基团之间的静电相互作用与PPy链交联，交联的PPy既作为水凝胶框架又充当导电相。因此，该导电水凝胶具有较高的电导率，最高可达0.18 $S\cdot cm^{-1}$，这可以通过控制TA浓度进行调节。在另一项研究中，Wang等[32]使用CuPcTs交联PPy链以形成水凝胶。四官能团CuPcTs的刚性圆盘形状和磺酸基团有利于超分子自分类机制，通过与PPy链之间的静电相互作用使得PPy链倾向于形成一维纳米纤维结构的PPy。这种单向平行的聚合物链有利于提高聚合物的电导率。因此，与原始PPy相比(0.07 $S\cdot cm^{-1}$)，CuPcTs掺杂的PPy电导率(7.8 $S\cdot cm^{-1}$)增加了两个数量级。此外，CuPcTs分子是一种良好的有机导体，有利于增强PPy链之间的电荷传输。

1.1.2 碳基导电水凝胶

碳基材料，如CNT、石墨烯、GO、碳纤维(CF)和炭黑(CB)，由于其特殊的物理和化学结构、高导电性、优异的环境稳定性、低生产成本和易于功能化等特性，是用于制造导电水凝胶的理想导电材料[33-36]。在上述各种碳基材料中，CNT和石墨烯已被广泛用作制造具有改善力学性能和导电性的基于导电水凝胶的柔性和可穿戴电子产品的导电填料。此外，作为碳纳米材料，它们的尺寸通常在1～1000 nm的范围内，这使其具有大的比表面积和大的纵横比，从而赋予其能够在低浓度下构建导电网络的能力，进一步赋予水凝胶良好的导电性。然而，由于CNT和石墨烯的高比表面能、固有的疏水性以及较差的溶解性，导致简单的混合方法通常使其在水性介质中出现异相分离或聚集，从而使得水凝胶的导电性降低和力学性能受损。此外，作为嵌入水凝胶网络中的不可拉伸的刚性填料，它们与水凝胶基质之间的界面相互作用较差，在大规模应变的场景中往往会发生分离，这将限制其作为传感材料的有效负载转移，降低了导电水凝胶的灵

敏度。因此，碳基材料的分散性在很大程度上决定了导电水凝胶的性能。为解决该问题，研究人员进行了诸多尝试并取得长足进展。

为提高CNT的分散性，Liu等[37]将羧基(—COO^-)功能化的CNT通过酯化将其接枝到聚乙二醇(PEG)末端，这不仅提高了CNT的表面亲水性，而且还减少了CNT的聚集。多巴胺(DA)是贻贝黏附蛋白的主要成分，而聚多巴胺(PDA)不仅是一种导电聚合物，而且对各种材料表面具有优异的附着力，是一种良好的改性剂。Han等[38]将CNT加入DA/氢氧化钠(NaOH)水溶液中，将DA在CNT表面氧化聚合，形成了可均匀分散在水溶液中的PDA修饰的CNT(PDA-CNT)。随后在PDA-CNT存在下，通过在水/甘油溶液中原位聚合丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AAm)，制备了具有黏附性的导电水凝胶，这种导电水凝胶具有防冻和抗干燥特性，可用作极端条件下的长效应变传感器(图2(d))。在另一项研究中，Liang等[39]在碱性条件下通过DA自聚合制备了PDA涂覆的CNT，并与接枝DA的明胶(GT-DA)和CS混合，制备了一种多功能自修复抗菌抗氧化导电水凝胶(GT-DA/CS/CNT)。除了CNT外，PDA也用于改善GO的分散性。例如，Han等[40]设计了一种导电的PDA-还原氧化石墨烯(GO)-PAAm混合水凝胶。他们使用PDA作为GO的还原剂和改性剂，并且完全还原的GO(rGO)均匀分散在PAAm水凝胶网络中，相互交织形成导电通路，赋予了水凝胶良好的导电性(图2(e))。

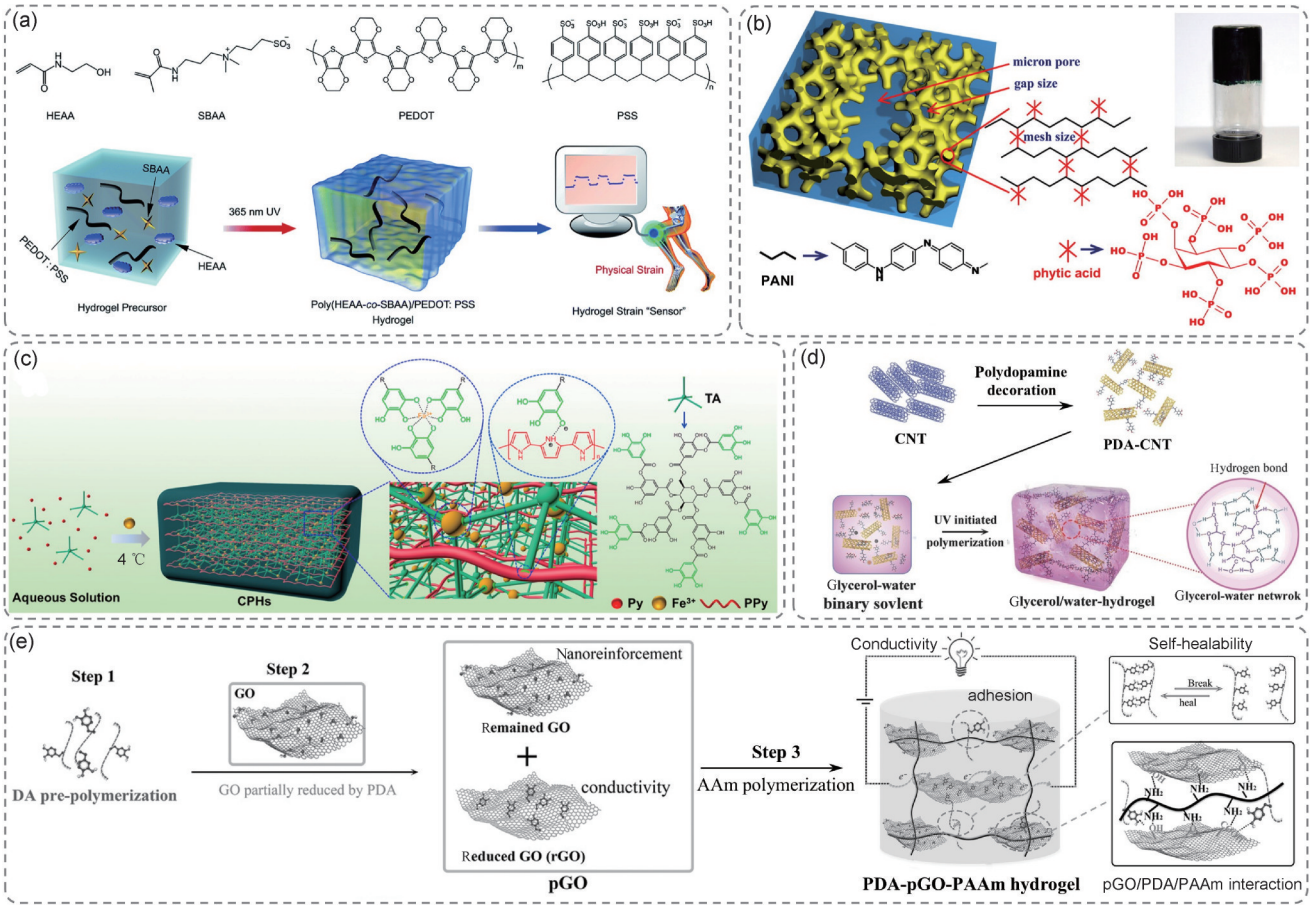


图2　导电聚合物基和碳基导电水凝胶的制备策略　(a)P(HEAA-co-SBAA)/PEDOT:PSS水凝胶的设计策略[28]；(b)植酸作为掺杂剂和交联剂的凝胶化PANI水凝胶的三维分层微观结构示意图以及PANI水凝胶在玻璃瓶中的照片[29]；(c)TA作为交联剂和掺杂剂制备PPy导电水凝胶[31]；(d)受贻贝启发的基于甘油-水二元溶剂黏合剂、韧性和导电水凝胶的设计策略[38]；(e)PDA-pGO-PAAm水凝胶的制备流程、性能以及相互作用[40]

Fig.2　Strategies for the preparation of conducting polymer-based and carbon-based conductive hydrogels　(a)design strategy for poly(HEAA-co-SBAA)/PEDOT:PSS hydrogels[28]; (b)schematic illustrations of the 3D hierarchical microstructure of the gelated PANI hydrogel where phytic acid plays the role as a dopant and a crosslinker, and a photograph of the PANI hydrogel inside a glass vial[29]; (c)TA as cross-linker and dopant for the preparation of PPy conductive hydrogels[31]; (d)design strategy for a mussel-inspired adhesive, tough, and conductive hydrogel based on glycerol-water binary solvent[38]; (e)preparation process, properties, and interactions of PDA-pGO-PAAm hydrogels[40]

纤维素是地球上最丰富的天然聚合物资源，具有可再生性、可生物降解性、低成本和优异的生物相容性等特性，由于其替代不可降解聚合物的潜力而引起了广泛关注[41]。改善CNT分散性的另一种方法是与

纤维素形成共价键或非共价键。例如,Lu 等[42]通过添加 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基(TEMPO)氧化纤维素纳米纤维(TOCNF)增强了 CNTs 在水凝胶基质中的分布。这是因为 TOCNF 可以通过含有大量—CH 基团的疏水表面与 CNTs 的π-共轭体系形成 CH-π连接,从而分散 CNTs。此外,CNT 与 TOCNF 疏水表面之间紧密的疏水作用以及 TOCNF 的—COO^-之间较远距离的静电排斥共同维持了 CNT 在水凝胶中的良好分散。此外,经 TEMPO 氧化处理后会在 TOCNF 表面引入—COO^-,导致 TOCNF 之间产生静电斥力,从而提高 TOCNF 的分散性[43]。分散的 TOCNF 黏附在 CNT 的表面并通过静电相互作用分散 CNT[42]。通过使用纤维素纳米纤维(CNF)作为多壁碳纳米管(MWCNT)在水溶液中的绿色分散剂,Yang 等[44]将 MWCNT 加入到疏水性 PAAm 水凝胶中,制备了一种具有高效电磁干扰(EMI)屏蔽性能的自愈合导电水凝胶。研究表明,CNF 不仅能帮助 MWCNTs 均匀分散,还能有效提高水凝胶的力学性能。因此,水凝胶的拉伸强度(约 0.24 MPa)、导电率(约 0.85 $S\cdot m^{-1}$)和电磁干扰屏蔽效果(约 28.5 dB),比 PAAm 水凝胶分别提高了 458%、844% 和 90%(分别约 0.043 MPa、0.09 $S\cdot m^{-1}$和 15 dB)。

1.1.3 金属基导电水凝胶

金属基导电材料,如金、银、铜纳米线/纳米颗粒和 LMs 等由于具有高导电性、良好的光学、高比表面能和催化特性,已作为导电填料用来制备导电水凝胶。然而,由于金属填料和水凝胶之间的高度不相容性和弱界面相互作用,可能会导致金属填料沉积在聚合物基质中,从而降低导电水凝胶的性能[45-46]。

为解决这一问题,研究人员将原位还原形成的金属纳米粒子固定到具有优异分散性和亲水性的纤维素纳米晶体(CNC)上,以促进其在水凝胶聚合物基质中的均匀分散。例如,Lin 等[47]首先在 pH=8.5 的条件下将 TA 涂覆在 CNC 表面形成 TA@CNC 分散液,然后利用 TA 中的还原性酚羟基将 Ag^+还原形成 Ag 纳米粒子(AgNPs),而 TA 中邻苯二酚基团则通过配位键与 CNC 偶联,实现了 AgNPs 在 CNC 上的固定。随后,通过与聚乙烯醇(PVA)混合并用硼酸交联,将负载了 AgNPs 的 CNC(Ag/TA@CNC)引入 PVA 基质中,最终获得了一种具有高导电性、超拉伸性、出色的自修复性和优异的抗菌活性的复合导电水凝胶(PB-Ag/TA@CNC 水凝胶)(图 3(a))。

Jing 等[48]在硫醇化明胶(GE-SH)中引入银纳米线(AgNWs),然后在 4 ℃下形成凝胶并浸入硫酸钠(Na_2SO_4)溶液中,制备了明胶/AgNWs 复合水凝胶。由于 Ag 和 S 之间的共价键,AgNWs 均匀地分散在明胶基水凝胶中,并在复合水凝胶中形成了有效的导电通路。

作为新兴的功能材料,LMs 因其独特的物理化学性质和良好的生物相容性,在柔性传感、能源利用和健康监测等领域显示出广阔的应用前景。其中,镓(Ga)及其合金由于其良好的生物相容性和高化学稳定性而引起了广泛的关注。它们可以作为一种软填料掺入水凝胶基质中,由亲水性聚合物或极性单体稳定,同时催化聚合物水凝胶的原位形成[9]。为使 LMs 能够在水凝胶基质中保持稳定,Liao 等[49]将液态金属颗粒(LMP)分散到硼酸改性的 PVA 聚合物网络中,形成 PVA 稳定的 LMPs(PVA-LMPs)水凝胶(图 3(b))。PVA 可通过—OH 键合并稳定 LMP,增加 LMP 与水凝胶的相容性。

1.1.4 MXene 基导电水凝胶

MXene 是一种新型二维(2D)材料,包括过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物族。MXene 具有金属导电性、溶液加工型、高纵横比、出色的光学性能、优异的机械强度以及广泛可调特性,这些性质使其在能源存储、传感器、电容器、催化和生物医学等一系列领域展示出巨大的应用潜力[50-52]。此外,多层 MXene 呈现出手风琴状结构,其表面存在丰富的官能团(—OH、—O、—Ti、—Cl、—F),使其在水中表现出良好的分散性[51]。然而,MXene 很容易在水介质中通过范德华引力和氢键发生自聚集和重新堆积[53-54],并且很容易被氧化,从而使得 MXene 难以自行形成水凝胶。并且由于这种现象的存在,导致 MXene 基水凝胶的功能、可加工性和长期稳定性大大降低。

解决这一问题的一种常用策略是将其掺杂到聚合物水凝胶网络中。这是因为 MXene 具有亲水性,可以很好地分散在水中并与聚合物相互作用。Luan 等[55]通过将导电 MXene 纳米片掺入 PAAm 和海藻酸钠(SA)水凝胶网络中,制备了一种高拉伸性、良好稳定性和功能多样的 MXene 复合双网络水凝胶(PAAm/SA/Mxene 水凝胶)(图 3(c))。MXene 纳米片通过多重氢键与聚合物网络相连,使其均匀分布在整个水凝胶中,并形成 3D 导电网络,赋予了水凝胶出色的导电性。除了作为导电填料外,MXene 还可以作为引发剂和交联剂。例如,Huang 等[56]在没有额外引发剂的存在下,将多层 MXene(m-MXene)与((2-(丙烯酰氧基)乙基)三甲基氯化铵,DMAEA-Q)混合,通过一步法制备了一种导电水凝胶(图 3(d))。值得一提的是,该凝胶化过程可在几分钟内完成,无需光或热,比传统的热引发过程短得多。MXene 在凝胶化过

程中会发生原位剥离，形成有序的导电通道，同时聚合物的空间稳定性也提高了MXene的稳定性。

此外，对MXene进行改性也是一种避免其聚集和氧化的有效策略。例如，Liu等[57]使用PDA和AgNPs对MXene进行改性，形成一种MXene纳米复合材料(PMAg)，然后将其与聚(丙烯酰胺-共-磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)(P(AAm-co-SBMA))相结合，制备了一种导电、抗菌、自黏和可拉伸的多功能水凝胶(P(AAm-co-SBMA)-PMAg)(图3(e))。通过在MXene水凝胶网络中引入PDA，PDA可以通过物理/化学作用将MXene纳米填料和水凝胶聚合物链连接起来，从而有效解决MXene分散不均匀的问题。在另一项研究中，Li等[58]通过在PAAm网络中引入丝素蛋白(SF)改性的MXene(MXene-SF)，制备了一种具有高拉伸性、自黏性和导电性的MXene基导电水凝胶(PAAm/(MXene-SF))。SF含有多种氨基酸，具有大量官能团(如—NH_2和—OH)，可通过非共价键与MXene纳米片表面有效作用，形成钝化层，从而进一步阻止MXene纳米片与水接触，大大提高了氧化稳定性，防止MXene的积累。

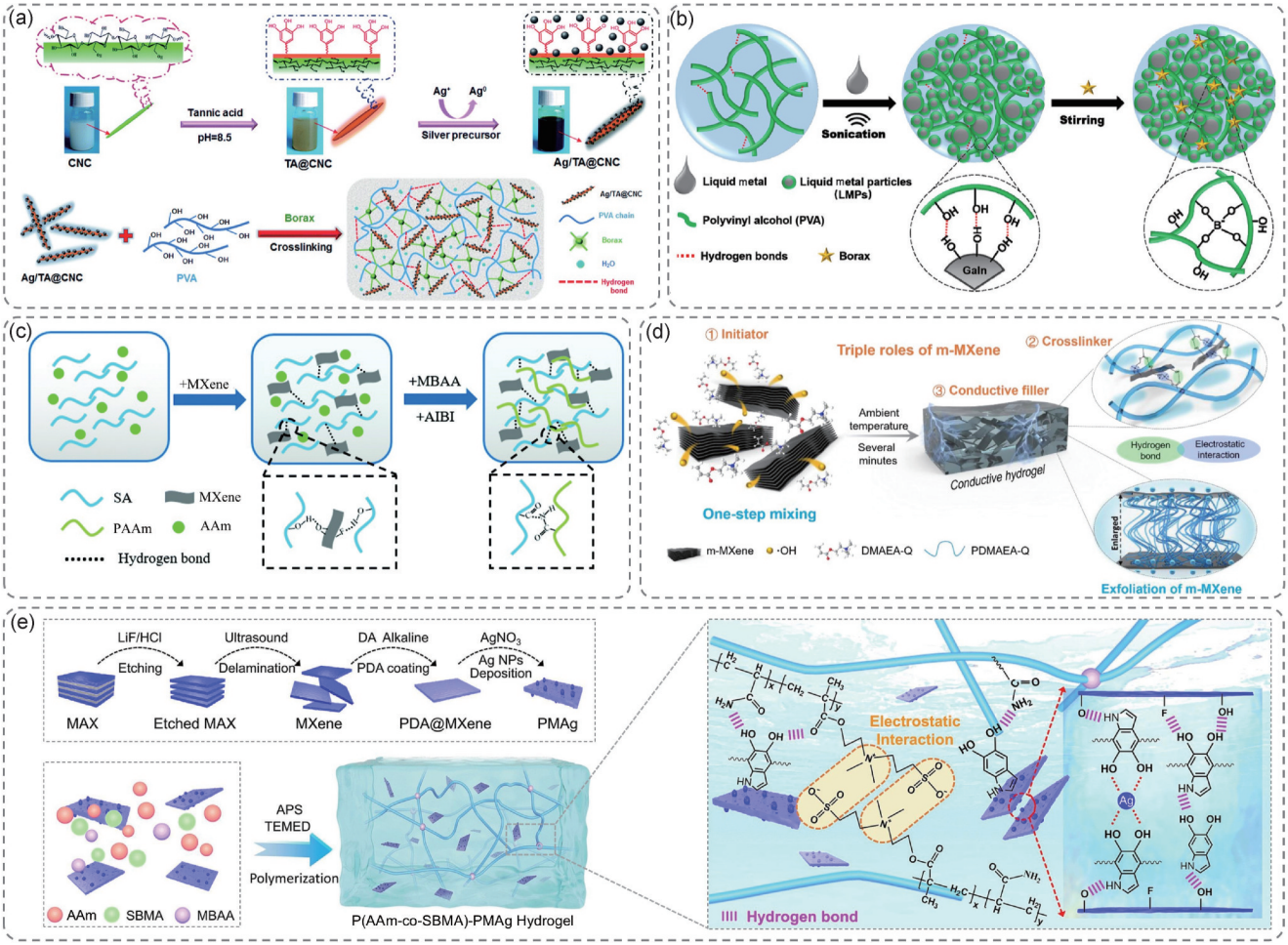


图3　金属基和MXene基导电水凝胶的制备策略

(a)PB-Ag/TA@CNC水凝胶的设计、合成以及相互作用[47]；(b)PVA-LMPs水凝胶的合成示意图[49]；(c)PAAm/SA/MXene水凝胶的制备过程示意图[55]；(d)m-MXene与单体一步混合制备高弹性导电水凝胶示意图[56]；(e)PMAg和P(AAm-co-SBMA)-PMAg水凝胶的制备示意图[57]

Fig.3　Strategies for the preparation of metal-based and MXene-based conductive hydrogels

(a)design, synthesis, and interactions of PB-Ag/TA@CNC hydrogels[47]; (b)schematic representation of the PVA-LMPs hydrogels[49]; (c)schematic illustration of the preparation process of the PAAm/SA/MXene hydrogels[55]; (d)schematic diagram of preparing highly elastic and conductive hydrogel by one-step mixing m-MXene and monomer[56]; (e)schematic illustration of the fabrication for PMAg and P(AAm-co-SBMA)-PMAg hydrogels[57]

1.2　离子导电水凝胶

目前，通过掺入导电聚合物、金属基和碳基纳米填料而制成的大多数导电水凝胶由于包含不透明导电材料而使其呈黑色[59]。与这些水凝胶相比，离子导

电水凝胶通常是透明的，这将有助于其在需要可视化设备中的应用，如透明触摸屏。此外，生物系统中的信号通常通过离子传输，这使得离子导电水凝胶具有与生物系统相似的灵活性，使其成为可穿戴或可植入设备的良好选择[60]。与传统的电子导电水凝胶不同，离子导电水凝胶主要由自由移动的离子进行导电[61-62]。同时，水凝胶在宏观上类似于固体，但在微观上却具有液体特性。这种特性也为离子迁移提供了丰富的通道。

采用浸泡无机盐的方法引入导电离子（例如氯化铁（$FeCl_3$）、氯化铝（$AlCl_3$）、氯化锂（LiCl）、氯化钾（KCl）和氯化钠（NaCl）等金属盐）是获得离子导电水凝胶的有效方法之一。Chen等[63]将CS/PAA-对苯乙烯磺酸钠（CS/P(AA-co-SS)）水凝胶浸入NaCl溶液中，开发出了一种高弹性双网络水凝胶传感器（图4(a)）。NaCl的加入促进了水凝胶中疏水域的形成，通过诱导聚合物链的缠结提高了水凝胶的拉伸强度和弹性。类似地，Di等[64]采用通用的浸泡策略将NaCl整合到物理交联的PVA网络中，开发了一种高强度PVA-N离子导电水凝胶（图4(b)）。PVA-N水凝胶优异的力学性能可归因于充足的分子间氢键、PVA链的结晶以及盐析效应导致的链缠结网络。此外，Na^+和Cl^-迁移到水凝胶网络中使PVA-N水凝胶具有优异的离子导电性和相对较高的灵敏度，可用作柔性应变传感器。然而，通过这种方式获得的离子导电水凝胶通常弹性较差、耐疲劳性不足，并且过量的盐还可能导致水凝胶微观结构和应力分布不均匀[65]。

因此，制备离子导电水凝胶的另一种常用方法是将离子导体直接引入水凝胶基质中。Shen等[66]通过将$FeCl_3$与N-丙烯酰基苯丙氨酸（APA）和AA充分混合后，在引发剂和促进剂存在下通过热引发自由基聚合制备了P(AA-APA)-Fe^{3+}离子导电水凝胶（图4(c)）。其中，APA可作为氢键强化因子，在水凝胶网络中形成疏水性辅助的多重氢键相互作用，而Fe^{3+}与$—COO^-$之间的配位相互作用组合赋予了P(AA-APA)-Fe^{3+}水凝胶可调的力学性能、高韧性、优异的弹性和抗疲劳性。Zhou等[67]将PVA和PAAm溶解在氯化锌（$ZnCl_2$）溶液中，然后在前驱体溶液中引入黄原胶（XG），制备出双网络离子导电水凝胶（PPXZ水凝胶）（图4(d)）。其中锌离子（Zn^{2+}）既是离子交联剂，又是导电离子。PAAm中的共价交联网络作为韧性网络，可在外力作用下保持水凝胶的基本形状。同时，通过氢键作用的物理交联以及XG的$—COO^-$与Zn^{2+}之间形成的离子交联网络传递脆性网络，提供有效的能量耗散。韧性网络和脆性网络的配合赋予了水凝胶出色的力学性能。

近年来，离子液体（ILs）因其高导电性、化学稳定性、结构可设计性、抗菌活性和生物相容性而备受关注，并已被用于制备离子导电水凝胶，广泛应用于传感器、储能材料和生物医学等多个领域[68-69]。基于ILs的离子导电水凝胶可以由ILs单体如1-乙烯基-3-丁基溴化咪唑鎓（VBIMBr）在加热条件下通过热引发自由基聚合来制备。例如，Li团队[70]以APS作为热引发剂，报道了一种VBIMBr与AAm通过自由基聚合形成的共聚ILs/PVA水凝胶（LAPHs）（图4(e)）。VBIMBr与AAm共聚形成聚离子液体（PILs）共聚物。PILs连续相的引入有效提高了凝胶的力学性能、稳定性和导电性，同时也增强了水凝胶的吸收能力。在本课题组最近的一项研究中，开发了一种具有改善力学性能、防冻性和抗菌活性的多功能ILs基导电水凝胶，并将其组装成柔性可穿戴应变传感器[71]。该水凝胶传感器具有宽工作范围、高应变灵敏度、快速响应、长期稳定性和耐用性，可以检测人体运动和感知微弱的肌肉运动。在健康监测、人体运动检测、软机器人、离子皮肤、人机界面以及其他可穿戴电子产品方面显示出巨大的应用潜力。

通常，离子导电水凝胶具有防冻性，这主要是因为盐溶液中的阴离子和阳离子与水分子结合形成水合离子，阻碍水分子之间氢键的形成，从而抑制了冰晶的形成。

1.3 导电水凝胶的性能

如上所述，在导电水凝胶的制备和合成过程中，除了可以赋予水凝胶出色的导电性外，还可以赋予其许多吸引人的性能，如自修复性能、黏附性、防冻保水性和抗溶胀性等。本文的重点是抗溶胀导电水凝胶的设计及其应用，这将在后续进行详细的讨论。因此，本小节仅简要介绍导电水凝胶的其他性能。

1.3.1 导电水凝胶的自修复性能

自修复是指材料受到损伤后能够恢复其原始外观和性能的能力。材料的自修复性能使其具有性能稳定性和可靠性，并且还可以延长其使用寿命。因此，引入自修复性能是解决导电水凝胶基柔性传感器寿命问题的有效途径之一，这对减少资源浪费和环境保护同样具有重要意义。通常，在导电水凝胶网络中引入金属配位键、氢键、可逆离子交联、动态共价键或超分子相互作用可以赋予其自修复性能。例如，基于动态亚胺键、金属配位键以及可逆氢键协同作用的壳聚糖/氧化透明质酸/羟丙基甲基纤维素/聚丙烯酸/单

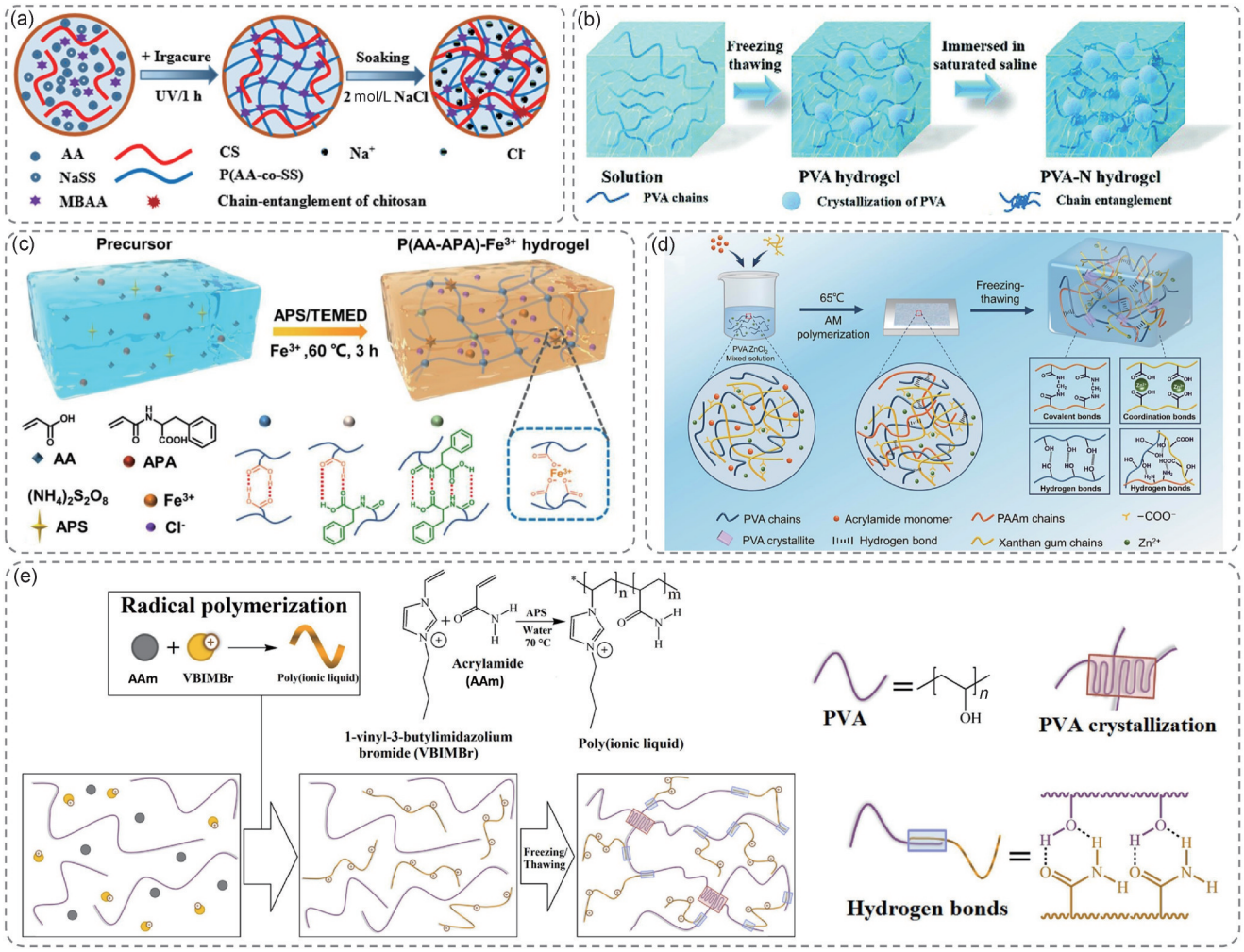


图 4　离子导电水凝胶的制备策略　(a)CS/P(AA- co -SS)/NaCl水凝胶的制备过程示意图[63];(b)PVA-N水凝胶的制作示意图[64];(c)P(AA-APA)-Fe $^{3+}$水凝胶的制备示意图[66];(d)PPXZ 水凝胶制备示意图[67];(e)LAPHs的合成机制[70]

Fig.4　Strategies for the preparation of ionic conducting hydrogels　(a)schematic illustration of the preparation process of CS/P(AA-co-SS)/NaCl hydrogels[63];(b)schematic fabrication of PVA-N hydrogels[64];(c)schematic illustration of the preparation of P(AA-APA)-Fe^{3+} hydrogels[66];(d)schematic illustration of the PPXZ hydrogel preparation[67];(e)synthetic mechanism of LAPHs[70]

宁酸/Al^{3+}导电水凝胶(CS/OHA/HPMC/PAA/TA/Al^{3+})具有快速自修复性能[72]。在无需任何刺激的情况下,机械自修复率在30 min内可达到95.5%,并且电导率可在室温下5.2 s内恢复。

1.3.2　导电水凝胶的黏附性能

导电水凝胶可以作为应变传感器监测人体运动。然而,传统的导电水凝胶由于缺乏黏附性,需要借助胶带将其贴附在皮肤上。这将导致水凝胶无法与皮肤紧密贴合,从而无法检测到微弱的信号,或将导致信号失真。具有黏附性的导电水凝胶可以有效解决这一问题。例如,基于PVA/CNT/TA的导电水凝胶可以黏附到多种材料的表面上,包括玻璃、塑料、橡胶、金属、纸板和木材[73]。这是因为TA富含儿茶酚基团,它显示出与贻贝相似的黏附机制[74],从而实现了水凝胶出色的黏附性能。

1.3.3　导电水凝胶的防冻和保水性能

传统的导电水凝胶使用水作为离子传导介质,在寒冷的环境中通常会由于水的冻结而导致其失去原有的性能,包括柔韧性、拉伸性和导电性,严重限制了它们在寒冷环境中的应用。此外,长时间暴露于高温干燥环境中,也会因水的蒸发而对水凝胶的性能产生不良影响。因此,赋予导电水凝胶防冻性和保水性对于其在极端环境中的应用具有重要意义。通常,在导电水凝胶基质中引入有机溶剂(如甘油、二甲基亚砜等)可以赋予其出色的防冻性和保水性,这是由于有机溶剂H_2O分子之间存在大量氢键,抑制了水的结晶。另一种常用的方法是在水凝胶基质中引入离子盐来降低其凝固点,从而获得具有良好防冻性能的导电水凝胶。事实上,从离子导电水凝胶的制备过程可以看出,离子导电水凝胶本身就具备一定的防冻性,但通常保水性能不足[75]。

2 抗溶胀导电水凝胶的设计原理

水凝胶网络大多具有亲水性，当浸入水环境中时，会表现出吸水和膨胀行为。对于导电水凝胶而言，抗溶胀性是水凝胶的一个理想特性，因为溶胀行为会导致凝胶中导电填料的扩散和流失，从而导致导电性降低，还会使凝胶网络变得松散，导致结构变形和力学性能下降。溶胀行为严重影响了水凝胶的综合性能，限制了其在水环境中的应用，导致柔性设备信号传输的准确性和保真度较差。影响导电水凝胶溶胀行为的因素包括水凝胶的网络结构和化学成分。水凝胶聚合物中的亲水性或离子基团含量的增加将会增加其溶胀能力，而水凝胶聚合物网络间的交联密度和疏水性基团的增加将有利于降低其溶胀行为。以下总结了近年来抗溶胀导电水凝胶的设计原理和构建策略。

2.1 超分子抗溶胀导电水凝胶

超分子水凝胶被定义为通过氢键、静电相互作用、疏水相互作用、范德华相互作用、主客体相互作用、金属配位和π-π键等特异性和定向非共价相互作用组装而成的三维网络结构的水凝胶。超分子水凝胶与传统水凝胶之间的主要区别在于非共价且动态可逆的较弱分子间相互作用[76]。因此，超分子水凝胶也表现出不同于化学共价交联所形成的特殊性能，如优异的自修复性能。研究人员已利用超分子相互作用来构建抗溶胀导电水凝胶。

氢键是缺乏电子的氢原子与富含电子的物质之间的短程超分子相互作用，是驱动分子组装成超分子水凝胶的最常见相互作用[77]。Zhang等[12]通过多重氢键相互作用制备了一种抗溶胀的纤维素基离子导电水凝胶。该水凝胶通过AA和AAm在含有Zn^{2+}和Al^{3+}的纤维素溶液中共聚制备而成，并被命名为Ion-C-P(AA-co-AAm)水凝胶。纤维素、AAm和AA中丰富的—OH、—NH_2和—COO^-基团之间分别形成多重氢键(图5(a))。多重氢键的存在不仅提高了水凝胶网络的交联密度，提高了水凝胶的力学性能，而且还赋予了其良好的抗溶胀性能。研究发现，在去离子水、Na_2SO_4溶液和磷酸盐缓冲液(PBS)中浸泡14天后，Ion-C-P(AA-co-AAm)水凝胶的体积没有明显变化，表明所制备的水凝胶具有出色的抗溶胀能力。

Sun等[78]通过在刚性导电聚合物和软水凝胶基质之间结合氢键、配位键和阳离子-π相互作用等超分子相互作用，开发了一种具有高强度、坚固性以及出色抗溶胀性能的PAAm-海藻酸盐(ALG)-PPy超分子导电聚合物水凝胶。简而言之，首先通过自由基聚合制备了具有高延展性的PAAm-ALG复合水凝胶，随后将PAAm-ALG水凝胶浸入Py/HCl溶液中，采用溶剂置换策略将Py单体引入水凝胶网络中，最后利用Fe^{3+}做氧化剂在PAAm-ALG水凝胶中原位引发Py聚合制备PAAm-ALG-PPy超分子导电聚合物水凝胶(图5(b))。对于超分子水凝胶的合成机理可以解释为：用Fe^{3+}处理吸附在PAAm-ALG互穿网络上的Py单体后，PPy在原位聚合；此时PPy链上未配对的N原子和ALG链上的—COO^-基团分别与Fe^{3+}形成配位键，并作为水凝胶中新的交联位点；同时，Fe^{3+}还可以与PPy环上的π位点形成强烈的阳离子-π相互作用；此外，ALG中的大量—OH和—COO^-基团在PAAm和PPy之间形成了大量氢键。得益于聚合物网络之间的多重超分子相互作用，柔性PAAm-ALG网络和刚性共轭PPy网络的有效结合使PAAm-ALG-PPy水凝胶具有优异的力学性能、导电性和抗溶胀性能(图5(b))。

Gao等[79]基于静电相互作用和儿茶酚化学策略，采用聚谷氨酸(γ-PGA)和PVA作为水凝胶基质，PEDOT:PSS和TA分别作为导电填料和改性剂，最后通过冷冻结晶法成功制备了γ-PGA/PVA/PEDOT:PSS/TA复合导电水凝胶(FC γ-PGA/PVA/PEDOT:PSS/TA)(图5(c))。该复合导电水凝胶具有很高的抗溶胀性和水下黏附性，平衡吸水率为(13.0±0.9)%，与人体皮肤的水下黏附强度高达11.2 kPa。此外，它还显示出较强的力学性能、良好导电性和生物相容性，并且能够保持长期的水下机械和传感稳定性，可作为水下应变传感器用于运动信号检测和水下通信设备。

基于离子配位、静电相互作用和氢键的协同作用，Wang等[80]制备了一种2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)/PAA/Fe^{3+}离子导电水凝胶体系。HACC的添加提高了水凝胶的机械强度、抗溶胀性和自修复性能，同时还赋予了水凝胶优异的黏附性。此外，水凝胶体系中动态离子(Fe^{3+}、Cl^-)的存在则为其提供了出色的导电性和应变敏感性。Sun等[81]通过将明胶分散的CNT纳入聚(甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱)(PSBMA)网络中，制造了一种新型的完全物理交联的纳米复合导电水凝胶。完全物理交联的PSBMA主链和CNT的纳米增强材料赋予水凝胶快速的自修复能力(约30 s)和良好的力学性能。此外，PSBMA链之间稳定的静电相互作用赋予了水凝胶良好的抗溶胀性能。基于单核多齿金属配位和多重动态氢键交联策略，Tang等[82]以Al^{3+}为金属配位中心，CS的氨基(—NH_2)和PAA的—COO^-为配位原子，制备了单

核多齿配位 CS/PAA/Al^{3+}导电水凝胶(CPAL)。除了金属配位结构,CS 的—NH_2和 AA 的—COO^-还能形成氢键相互作用。得益于“断裂-重建”的多重动态氢键和离子交联模式,CPAL 水凝胶不仅具有很强的力学性能、高导电性和快速恢复能力,而且具有抗溶胀特性。

Qi 等[83]在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在的情况下,用疏水性甲基丙烯酸十二烷基酯(LMA)对亲水性 PAA 进行改性,利用 CTAB 和 P(AA-co-LMA)之间的静电作用和疏水结合,制备出一种抗溶胀超分子水凝胶($P(AA\text{-}co\text{-}LMA)_{CTAB}$)(图 5(d))。CTAB 是一种阳离子表面活性剂,它可以稳定 LMA 的疏水链段并形成疏水缔合区,并作为水凝胶网络的物理交联位点;同时利用自身带正电的头部基团通过强静电相互作用吸附到 PAA 链段上带负电的—COO^-上,进一步增强水凝胶的疏水性。由于疏水作用,聚合物链会收缩和聚集,从而赋予水凝胶良好的抗溶胀性。研究表明,$P(AA\text{-}co\text{-}LMA)_{CTAB}$水凝胶在 25 ℃的水中浸泡 15 天可以保持基本完好。

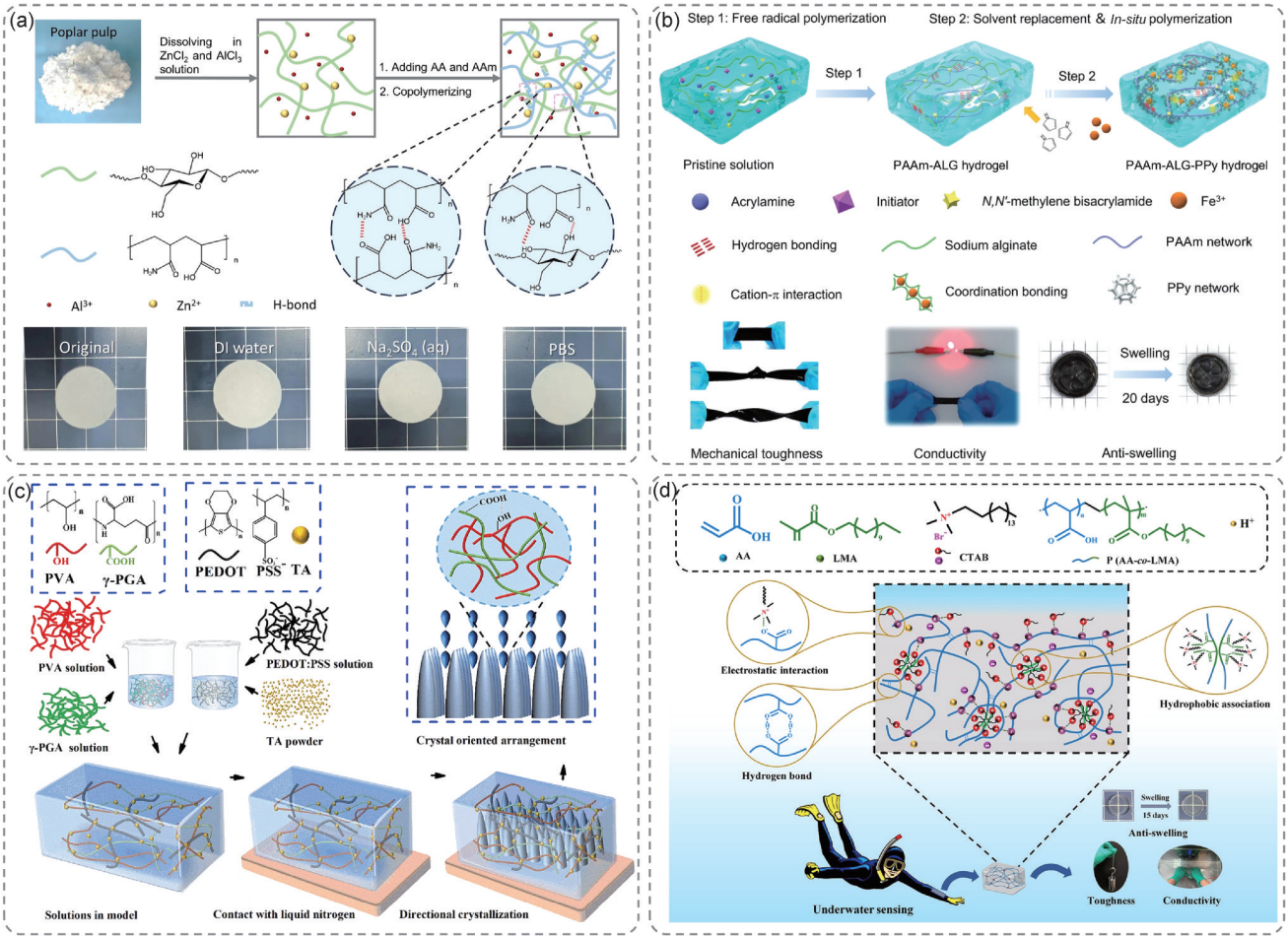


图 5　超分子抗溶胀导电水凝胶的制备策略

(a)Ion-C-P(AA-co-AAm)水凝胶的制作示意图以及在不同溶液中浸泡 14 天的图片[12];(b)PAAm-ALG-PPy 超分子水凝胶的制备示意图和性能[78];(c)FC γ-PGA/PVA/PEDOT:PSS/TA 复合导电水凝胶的制备过程示意图[79];(d)用于水下传感器的坚韧、抗膨胀、导电的 $P(AA\text{-}co\text{-}LMA)_{CTAB}$超分子水凝胶制造示意图[83]

Fig.5　Strategies for the preparation of supramolecular anti-swelling conductive hydrogels

(a)fabrication illustration of the Ion-C-P(AA-co-AAm) hydrogel, and pictures of 14 days immersion in different solutions[12];(b)schematic preparation and properties of PAAm-ALG-PPy supramolecular hydrogels[78];(c)scheme showing preparation process of the FC γ-PGA/PVA/PEDOT:PSS/TA composite conductive hydrogels[79];(d)schematic illustration of fabrication of the tough, anti-swelling, and conductive $P(AA\text{-}co\text{-}LMA)_{CTAB}$ supramolecular hydrogel for underwater sensors[83]

2.2　双网络抗溶胀导电水凝胶

双网络水凝胶是由两种高度不对称的网络互穿而成,其中一种是具有低交联密度的柔软而韧的网络,而另一种是具有高交联密度的刚性且脆的网络。两种网络在水凝胶中扮演不同的角色:第一种网络为双网络水凝胶提供支撑、保持其形状;而第二种网络

负责分散水凝胶上施加的应力。这种双网络结构赋予了水凝胶优异的力学性能。另一方面，由于两种网络相互渗透增加了聚合物链之间的交联位点，导致交联密度增加，使得双网络水凝胶通常具有较低的孔隙率。因此，与单网络水凝胶相比，双网络水凝胶通常表现出更低的溶胀行为。通过进一步调控每种网络的化学结构或交联密度，可以获得具有高力学性能的抗溶胀导电水凝胶。

Wu 等[84]采用 SBMA、PVA 和 TA 制备了一种具有抗溶胀的双网络导电水凝胶（SBMA/PVA/TA，简称为 SPT 水凝胶）（图 6(a)）。其中，第一网络由 SBMA 通过自由基聚合而成，而第二网络通过 PVA 冻融循环形成。TA 作为小分子交联剂，可以与 SBMA 和 PVA 形成更多的氢键，在提高交联密度的同时改善了 SPT 水凝胶的力学性能。此外，TA 的加入使溶液呈弱酸性，使得 SBMA 结构中带负电的磺酸基团（—SO_3^-）质子化转变为—SO_3H，从而形成阳离子聚电解质水凝胶。阳离子通过静电斥力降低渗透压，进而降低了双网络水凝胶的溶胀性。研究表明，与不含 TA 的 SP 水凝胶相比，SPT 水凝胶在水中的溶胀行为受到明显限制，形状和体积几乎保持不变。此外，SPT 水凝胶在有机溶剂（乙醇和 N，N-二甲基甲酰胺（DMF））中表现出体积收缩，仅在 PBS 中发生溶胀。这是由于电解质溶液中的低分子量电解质盐屏蔽了水凝胶的表面电荷，增强了两性电解质的水合作用，促进了渗透溶胀。

在另一项研究中，Cai 等[85]使用甲基丙烯酸十八酯（SMA）、AA 和羧甲基纤维素钠（CMC-Na）开发了一种抗溶胀、坚韧、双交联、双网络导电水凝胶 P（AA-SMA）-CMC-Na。第一网络由 CMC-Na 组成，第二网络由亲水性 AA 与少量疏水性 SMA 在 N-十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）存在下共聚而成。在该水凝胶中，CTAC 与 SMA 之间的疏水作用作为交联位点，增强了水凝胶的抗溶胀能力，使水凝胶的结构更加稳定。此外，CTAC 中的疏水长链烷基与 P（AA-SMA）链上的—COO^-产生静电相互作用，进一步增强了水凝胶的抗溶胀能力。在由 N，N-亚甲基双丙烯酰胺（MBAA）形成的化学交联和 CTAC 与 SMA 形成的物理交联的双重交联作用下，水凝胶的交联密度进一步提高，在赋予水凝胶优异力学性能的同时，又能够进一步增强水凝胶的抗溶胀能力。

在生物体中，肌腱、软骨和韧带等生物组织主要是由精细的分层微结构和大量交织的弹性纤维而组成的致密结缔组织，它们表现出强度、韧性和抗溶胀性的完美结合。例如，作为肌肉收缩有效传递能量的通道，肌腱主要由“软”细胞外基质和“硬”胶原纤维组成，其中胶原蛋白结合成层次结构中逐渐增大的肌腱亚单位。因此，通过模拟具有软硬结构域的生物组织的分层异质结构，有望构建具有出色力学性能和抗溶胀性能的水凝胶。同样，受生物组织多尺度异质结构的启发，Di 等[86]利用多重非共价相互作用匹配原理和分步构建策略，制备了一种具有抗溶胀特性的纯动态物理交联、超韧性和高灵敏度的双网络导电水凝胶（图 6(b)）。首先将 AAm 和 AA 与合成的新型疏水性单体 4-((3-(腺嘌呤-9-基)丙酰基)氧基)丙烯酸丁酯（BA-A）在十二烷基硫酸钠（SDS）-NaCl 中以过硫酸钾（KPS）作为热引发剂与 SDS 胶束共聚，在表面活性剂 SDS 胶束中共轭的 BA-A 起到了物理交联点的作用，形成原始水凝胶（P-水凝胶）。P-水凝胶类似于生物组织中的细胞外基质，能保持整个凝胶骨架并提供韧性。然后将 P-水凝胶浸入 Fe^{3+} 溶液中以生成过渡态双交联配位水凝胶（C-水凝胶），网络结构中的—COO^-与 Fe^{3+} 之间形成离子配位键。由于水凝胶网络内部的渗透压较高，大量的 Fe^{3+} 渗入凝胶体系，从而形成单配位、双配位或三配位复合物。这些强金属配位相互作用相当于生物组织结构中的“硬”成分的胶原纤维，赋予水凝胶足够的强度。最后将 C-水凝胶浸入过量的蒸馏水中以去除多余的 Fe^{3+}，从而形成具有更多三重配位复合物和更强疏水作用的超强双交联平衡溶胀水凝胶（E-水凝胶）。与 P-水凝胶相比，E-水凝胶表现出优异的抗溶胀性能，其溶胀率低于 P-水凝胶约 5500%。这一结果归因于羧酸和 Fe^{3+} 之间的三齿结构具有更强的结合力，从而导致交联强度增加，网络结构更加致密。此外，在不同溶剂和不同 pH 范围（3～10）内，E-水凝胶同样表现出良好的抗溶胀特性。

Wu 等[87]构建了一种由 SA 和 P（AAm-co-AA）组成的双网络水凝胶，两种网络均由 Fe^{3+} 交联（SA/P（AAm-co-AA）/Fe^{3+}）。通过调整配方中的参数，可以获得拉伸强度为 3.24 MPa、应变为 1228% 的出色力学性能的水凝胶。由于离子交联的可逆性，该双网络水凝胶不仅在水环境中表现出高强度和高抗溶胀性，而且还具有韧性、自我恢复和自修复能力。

2.3 具有多重交联网络结构的抗溶胀导电水凝胶

采用多重交联机制可以增加导电水凝胶的交联密度，从而赋予水凝胶良好的抗溶胀性能。例如，Chen 等[88]通过一种简便、绿色的策略构建了具有高机械强度和优异抗溶胀性的 PVA/CS 基水凝胶（图 6(c)）。具体来说，首先通过溶剂调节实现了引入的 TA 与聚合物链之间氢键的解离和重建，然后通过柠

檬酸钠溶液浸泡进一步诱导离子交联和盐析效应，形成了强大而均匀的多重物理交联网络，从而赋予了PVA/CS-TC水凝胶优异的力学性能和抗溶胀性能。研究表明，与PVA/CS-C水凝胶相比，PVA/CS-T和PVA/CS-TC的体积变化不明显，表明两者具有更好的抗溶胀性能。

Liu等[89]报道了一种由PA和$FeCl_3$辅助制备而成的多重交联PVA水凝胶(PVA/PA-Fe)。多重交联包括PVA聚合物链与PA分子形成的氢键，同时PA分子通过离子配位与Fe^{3+}形成离子相互作用；此外，PVA聚合物链在循环冻融过程中还形成了结晶域(图6(d))。基于水凝胶体系中多重氢键和离子配位的协同作用，PVA/PA-Fe水凝胶表现出良好的拉伸强度(1222.72 kPa)、韧性(1.82 MJ/m^3)和抗溶胀性能。研究表明，与PVA、PVA/$PA_{7.5}$和PVA/-$Fe_{0.5}$水凝胶相比，PVA/$PA_{7.5}$-$Fe_{0.5}$水凝胶的体积外观变化不明显，并且呈现出减重倾向，表明其具有良好的抗溶胀性能，这有利于其在高湿度领域甚至水性环境中保持其最佳的性能。此外，由PA电离的H^+以及来自$FeCl_3$的Fe^{3+}和Cl^-迁移赋予了PVA/PA-Fe水凝胶良好的离子电导率(4.91 S·m^{-1})和应变敏感性，在柔性应变传感器领域具有广泛的应用前景。

Wang等[90]开发了一种具有高力学性能、导电性和低溶胀行为的可生物降解的PVA/结冷胶(GG)导电水凝胶(GG/PVA水凝胶)。利用TA作为物理交联剂，其大量—OH和羰基可与GG和PVA中的—OH基团形成丰富的氢键网络结构，这有助于多重交联和增加交联密度，从而抑制水凝胶的溶胀行为并改变水凝胶的力学结构，提高其力学性能。为了赋予GG/PVA水凝胶导电性，用Na_2SO_4水溶液对其进行处理。

2.4　其他策略制备抗溶胀导电水凝胶

2.4.1　具有特殊结构的抗溶胀导电水凝胶

Dong等[91]通过将去木质素的木材骨架引入到PAAm水凝胶中，制备了一种高强度、低溶胀的木基复合水凝胶(WCH)(图6(e))。木材骨架的内部结构赋予了WCH超高的断裂拉伸强度，纵向可达19.8 MPa。此外，WCH在水中浸泡7 h后，其尺寸和质量分别仅增加了9%和42%，远小于PAAm水凝胶的70%和383%。这种出色的抗溶胀性能可归因两个方面：一方面，木材骨架表面的—OH与PAAm形成氢键，降低了PAAm分子链的熵弹性；另一方面，PAAm水凝胶与木材的多孔结构结合，刚性细胞壁抵消了内外渗透压差。这两种作用使得水凝胶具有更好的抗溶胀性。

2.4.2　溶剂置换制备抗溶胀导电水凝胶

溶剂交换策略可合理调节非共价相互作用和聚合物构象，从而制备抗溶胀水凝胶，这为导电水凝胶的抗溶胀特性提供了思路。例如，Xu等[92]采用二甲基亚砜(DMSO)和水二元溶剂调节氢键的策略制备了PVA水凝胶，通过溶剂置换提高交联位点的密度和均匀性，并通过调节非共价相互作用优化大分子交联网络结构。通过这种方法，制备出了抗溶胀且强度高的水凝胶。

Li等[93]提出了一种水诱导相分离策略，用于制备具有增强抗溶胀性能和水下黏附力的水凝胶。具体而言，采用亲水性单体AA和疏水性单体丙烯酸2-乙基己酯(EHA)，并将其在助溶剂DMSO中共聚，以生成具有均质网络的有机凝胶。随后，利用PAA和PEHA对水的不同亲和力，将有机凝胶在水中平衡以进行溶剂交换，从而诱导相分离。凝胶网络中的疏水性PEHA链段由于对溶剂的亲和力较低而趋向于聚集成富含聚合物的相，从而产生了相当高的聚合物体积分数，从而诱导疏水性缔合。相反，PAA链在水中保持展开状态，形成稀聚合物相，其聚合物体积分数相对较低。在水溶液条件下，聚合物与水的相互作用力和水凝胶内部的弹性收缩力之间存在竞争。前者由PAA的—COO^-产生，可促进溶胀，而后者则源于PEHA长侧链的疏水作用，可阻止溶胀。因此，可以通过精确控制水凝胶中亲水聚合物和疏水聚合物的组成，在相分离后实现水凝胶的抗溶胀特性。此外，疏水相互作用、氢键、金属配位等作用有助于增强水凝胶的水下黏附性能。

Ye等[94]通过AA、乙酰基保护/未保护的葡萄糖和甲基丙烯酸酐在DMSO中的无规共聚，然后进行溶剂置换，制备了一种具有抗溶胀和增强机械强度的糖基聚合物水下黏合水凝胶。通过引入乙酰基保护的葡萄糖部分(HGAc)和含多—OH的葡萄糖段(HG)，水凝胶的水下黏合特性可通过疏水聚集和氢键的协同作用实现。此外，由于水凝胶在水中的疏水聚集性增强，溶剂交换后水凝胶网络的紧密性大大加强，这不仅保持了其黏附性，而且还赋予了其出色的抗溶胀性能。

3　抗溶胀导电水凝胶的应用

在深入了解抗溶胀导电水凝胶的抗溶胀机理和设计策略之后，在本节中将重点讨论其在不同场景中的实际应用价值。

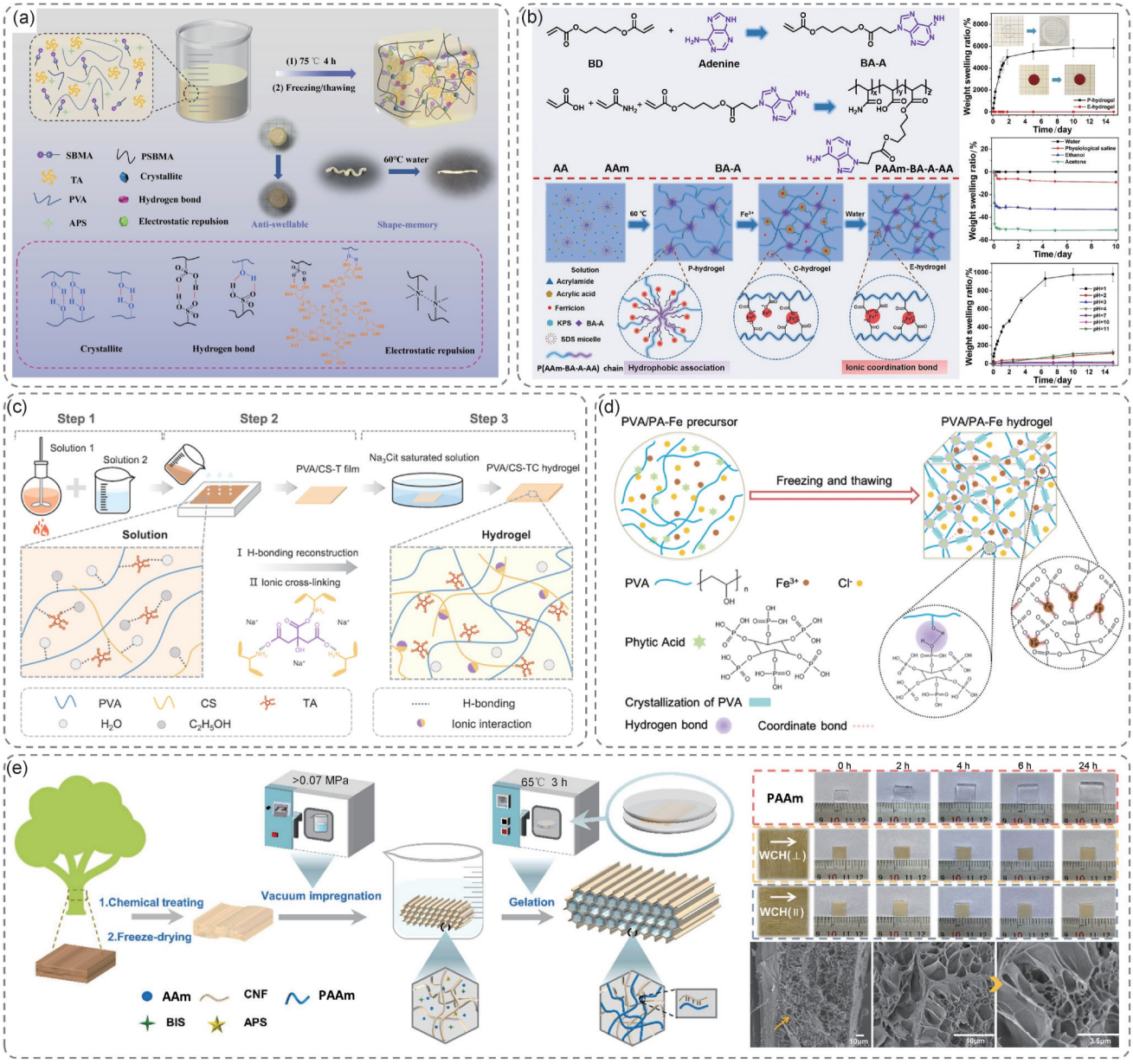


图6 双网络结构、多重交联结构和特殊结构的抗溶胀导电水凝胶的制备策略

(a)SPT水凝胶的制备过程、形成机理及性能展示[84];(b)双网络动态交联水凝胶制备示意图及其抗溶胀性[86];(c)PVA/CS-TC水凝胶的合成流程及形成机理示意图[88];(d)PVA/PA-Fe水凝胶的结构及形成机理[89];(e)WCH的制备过程,在室温下溶胀24 h后的宏观变化以及SEM图[91]

Fig.6 Strategies for the preparation of anti-swelling conductive hydrogels with dual network structures, multiple crosslinked structures and special structures

(a)preparation process, formation mechanism, and performance display of SPT hydrogels[84]; (b)schematic of the preparation of dual network dynamically crosslinked hydrogels and their anti-swelling properties[86]; (c)schematic synthesis process and forming mechanism of PVA/CS-TC hydrogels[88]; (d)structure and formation mechanism of PVA/PA-Fe hydrogels[89]; (e)preparation process of WCH, macroscopic changes after 24 h of dissolution at room temperature and SEM images[91]

3.1 水下运动检测

导电水凝胶因其柔韧性、可调节的力学性能、高导电性和灵敏度而被作为柔性可穿戴传感器用于人体运动检测。然而,传统的导电水凝胶由于其水溶性或抗溶胀性差,使其只能在空气中检测人体运动,而难以灵敏地检测水下信号。抗溶胀导电水凝胶可以有效解决这一问题。因此,抗溶胀导电水凝胶已被开发作为水下传感器用于水下运动检测。

软骨是一种致密的结缔组织,间隙中含有大量交织的弹性纤维,具有良好的弹性和抗溶胀性能[95]。它可以传导、吸收骨骼间的负荷,缓冲和减轻压力,保护关节免受损伤。受软骨组织的启发,Xu等[96]通过使用

甲基丙烯酸十六酯(HMA)、AAm、AA、CS和Fe^{3+}制备了一种离子导电水凝胶(HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+})。得益于水凝胶中致密的交联网络结构,HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+}水凝胶表现出出色的机械强度和优异的抗溶胀性能。研究发现,与HP(AAm/AA)-CS水凝胶相比,HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+}水凝胶表现出优异的抗溶胀能力(图7(a-i),(a-ii))。不仅如此,HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+}水凝胶在较宽的pH范围内同样表现出优异的抗溶胀行为(图7(a-iii))。然而,当pH小于3.0或大于11.0时,该水凝胶会因CS、AA和Fe^{3+}离子之间的交联释放而发生较大程度的溶胀,这表明水凝胶具有pH响应性溶胀特性。此外,HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+}水凝胶在不同溶液(水、DMSO、生理盐水和海水)中仍然表现出稳定的抗溶胀性能(图7(a-iv)),这显著拓宽了水凝胶的应用范围。值得一提的是,出色且稳定的抗溶胀性能使得该水凝胶在水下也表现出良好的信号输出性能(图7(a-v)),在水性或生理环境检测方面显示出良好的应用前景。

Lu等[97]采用物理交联方法将金属盐$AlCl_3$和离子液体[Emim]Ac引入到淀粉/PVA混合物中,通过丰富的氢键、金属配位和静电相互作用获得了一种具有优异力学性能和抗溶胀性的离子导电水凝胶(SPAE)。$AlCl_3$和[Emim]Ac的协同作用不仅赋予了水凝胶高电导率,而且还使其具有出色的抗溶胀性能。研究表明,与淀粉/PVA(SP)、淀粉/PVA/$AlCl_3$(SPA)和淀粉/PVA/[Emim]Ac(SPE)水凝胶相比,SPAE水凝胶显示出较强的抗溶胀能力。这主要是由于离子间的静电斥力导致渗透压降低,从而导致溶胀率降低。因此,SPAE水凝胶被开发用于水下传感器,当手指和手腕弯曲时,可立即检测到实时运动信号。在进行多次弯曲时,观察到的信号几乎相同,这证明了水凝胶传感器的可重复性。这些结果表明SPAE水凝胶在水环境中表现出良好的运动检测能力。

最近,Ming等[98]通过在聚两性电解质离子络合网络中引入弱电解质重复单元,报道了一种抗溶胀、坚韧、透明的离子导电水凝胶。该水凝胶网络由弱电解质单体AA和强电解质单体VBIMBr的共聚物组成。去质子化的—COO^-基团和咪唑鎓阳离子之间的离子络合以及质子化的羧酸基团之间的氢键有利于渗透力的减小。通过改变AA和VBIMBr的投料比例,可以赋予所得导电水凝胶出色的抗溶胀性能(图7(b-i),(b-ii))。此外,该水凝胶还具有优异的力学性能和离子电导率。因此,开发了水下应变传感器来检测人体运动(图7(b-iii))。

Chen等[99]开发了一种基于聚离子液体的超分子水凝胶可穿戴水下传感器,用于监测运动员在水中的身体运动。通过改变聚离子液体烷基链的长度,可有效控制超分子水凝胶的溶胀和电化学特性。该超分子水凝胶体系中聚离子液体长烷基链形成的疏水相互作用可显著增强其力学性能,并降低水凝胶的溶胀率,有效防止外部水分子的干扰。即使在模拟海水环境中,传感器也能保持高灵敏度。因此,该抗溶胀水凝胶传感器已成功用于监测运动员的游泳姿势(图7(c)),有助于数字化反映运动员在水下运动时的肢体动作。

3.2　水下通信

在潜水等高风险水下活动中,由于紧急情况、水下能见度低以及缺乏可靠的水下通信技术的风险,实时与陆地进行通信交流至关重要。抗溶胀导电水凝胶出色的抗溶胀性和导电性使其成为一种可用于水下通信的重要传感设备。

Zheng等[74]通过原位聚合将导电聚合物PPy与SF和TA引入同一凝胶网络中,成功构建了SF/TA@PPy导电水凝胶。研究表明,SF/TA@PPy水凝胶中PPy的存在降低了水凝胶的溶胀速率,这可归因于PPy与SF/TA的有效交联稳定了水凝胶的网络结构。SF/TA@PPy水凝胶在水下24 h的膨胀率小于2%。值得一提的是,由于TA的存在而赋予了水凝胶出色的自黏性,可以在不借助固定装置的情况下在水下监测手指(图7(d-i))和肘部(图7(d-ii))的运动信号,并在进行相同运动时保持优异的稳定性。利用水凝胶的抗溶胀性和自黏性,将其组装成应变传感器,短期弯曲表示“点”,长期弯曲表示“水平线”,莫尔斯电码可用于表达空气和水下求救信号,如“HELP”“SOS”和“COME”,实现水下通信(图7(d-iii))。

Pi等[100]通过MXene激活的快速引发和锆离子(Zr^{4+})诱导的快速交联的协同作用,开发出了一种具有高度抗溶胀性和机械坚固性的PAA/明胶复合水凝胶。MXene与热引发剂APS混合后可在室温下产生大量自由基,从而可以迅速引发AA单体的聚合。同时,前驱体溶液中的Zr^{4+}能迅速交联聚合物链,实现快速凝胶化。此外,将明胶引入该体系中,通过其与PAA之间的动态氢键作用使水凝胶的上临界溶液温度(UCST)高于室温,赋予了水凝胶在室温下的抗溶胀能力,同时还使水凝胶表现出高机械强度(断裂应力高达1.5 MPa)、拉伸性(断裂应变高达1300%)。此外,由于MXene和Zr^{4+}的协同作用,水凝胶还表现出优异的导电性,电导率高达1.76 $S\cdot m^{-1}$。基于这些出色的性能,开发了一种坚固的水下传感器。该水下传感器不仅能够以不同的频率

输出精确、可重复的人体运动传感信号，而且还可以作为水下无线通信装置，通过莫尔斯电码快速、清晰地传递信息。

除了可以结合莫尔斯电码进行信息传输外，抗溶胀导电水凝胶还可以用作触摸传感器，实现水下智能报警。例如，Jiang 等[101]通过溶剂置换策略制备了一种抗溶胀凝胶，并使用该凝胶作为水下传感器进行水下通信和智能报警。将凝胶黏附在不同关节处，可以通过潜水员的动作检测身体运动的信号（图 7(e-i)）。此外，研究人员整合了水下通信领域常用的信息（如 OK、SOS、Good），并通过自编程序设置了信息的输出字符，简化了水下通信的信号传输。利用电流传感器（INA219）实时监测恒压条件下的电流变化，从而传输信息。通过将凝胶传感器固定在手腕上进行按压，使

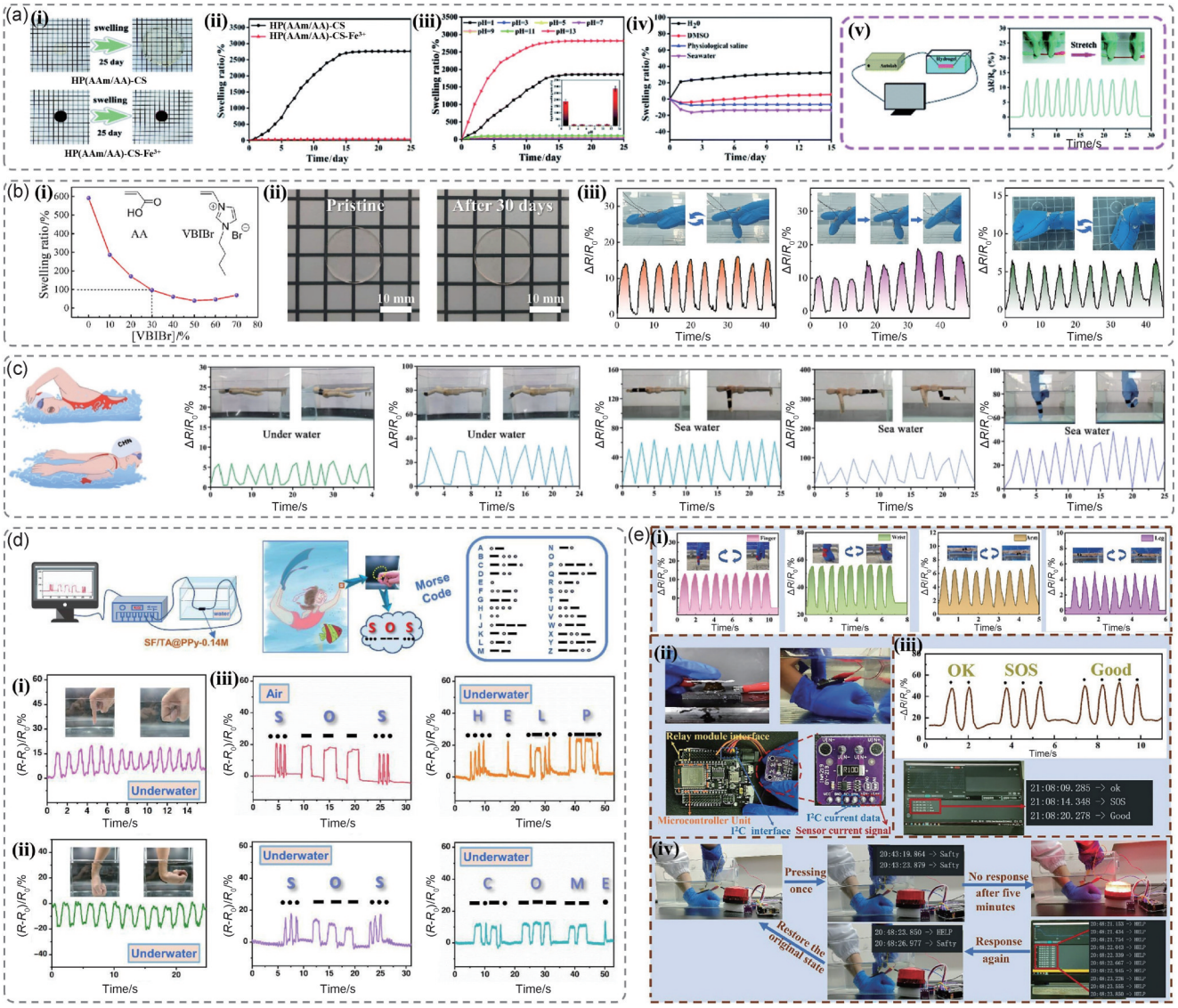


图 7　抗溶胀导电水凝胶在水下运动检测和水下通信中的应用

(a)HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+}水凝胶的抗溶胀性能、人体各部位的相对电阻变化以及水下拉伸相对电阻变化[96]；(b)抗溶胀聚两性电解质导电水凝胶的体积溶胀比的组成依赖性，水凝胶浸泡水中 30 天前后的照片，以及水下传感性能[98]；(c)超分子水凝胶用于水下运动检测[99]；(d)SF/TA@PPy 作为水下可穿戴应变传感器，附着在人体表面，用于运动监测和水下通信[74]；(e)作为水下凝胶传感器实时检测监测人体运动以及凝胶传感器在智能报警控制系统中的应用[101]

Fig.7　Application of anti-swelling conductive hydrogels for underwater motion detection and underwater communication

(a)anti-swelling properties of HP(AAm/AA)-CS-Fe^{3+} hydrogel, relative resistance changes in various parts of the human body, and relative resistance changes in underwater stretching[96]; (b)compositional dependence of the volumetric solubilization ratio of anti-swelling polyampholyte conductive hydrogels, photographs of the hydrogel before and after 30 days of immersion in water, and underwater sensing performance[98]; (c)synthesis mechanism of supramolecular hydrogels and underwater motion detection[99]; (d)SF/TA@PPy as an underwater wearable strain sensor attached to the human body surface for motion monitoring and underwater communication[74]; (e)real-time detection for monitoring human motions as gel sensors underwater, and application of gel sensor in intelligent alarm control system[101]

其电阻减小，回路中的电流增大，电流传感器捕捉电流值并通过I^2C总线反馈给微控制器单元（MCU）（图7(e-ii)）。MCU分析获取的电流波形和峰值是否与设定的代码相符，如果与某个代码相同，就会通过串行端口向目标发送相应的代码信息，从而达到简单信息交换的效果。例如，如果将信息“OK”设置为两个字符，这就意味着凝胶传感器只需按压两次就能得到潜水员想要传达的信息（图7(e-iii)）。更重要的是，通过将时间间隔设定为5 min，并要求按一下凝胶传感器就能显示潜水员的安全状态。如果超过5 min没有按下传感器，就会触发警报信号“HELP”，提示潜水员可能面临的危险或其他问题。同时，凝胶传感器会自动连接报警灯电路，启动闪烁灯，并通过串口发送求救信息，达到求救的效果（图7(e-iv)）。

3.3　健康监测

随着社会的发展，人们对游泳、潜水等与水相关活动的兴趣愈加浓厚。然而，这些活动也伴随着诸多安全隐患，如腿部抽筋、诱发心脏病等。因此，实时水下健康监测对于保障游泳者和潜水人员的生命安全至关重要。抗溶胀导电水凝胶为实现无创水下健康监测提供了机会。

水下心电图（ECG）监测可以监测潜水过程中的心脏自主神经变化和心律失常，对于运动管理和医疗保健至关重要。为了在水下活动时实时收集运动人员的ECG信号，Zhu等[102]将制备的具有良好抗溶胀性能的柔性导电凝胶附着在金属电极上，ECG信号可以通过设备的两个电极进行收集，并无线传输至移动应用程序上（图8(a)）。由于该导电凝胶与电极和皮肤之间存在多种相互作用（氢键、离子键、金属络合和共价键），凝胶可穿戴设备可以很容易与志愿者的皮肤结合并附着在皮肤上，这就确保了在游泳过程中稳定地采集信号。ECG信号波形显示，游泳时的心率明显高于静息状态。因此，该导电凝胶在未来多功能可穿戴传感器和生物电子材料的应用中展现出巨大的潜力。

在另一项研究中，Yu等[103]利用疏水性聚合物网络的优异稳定性，制备了一种疏水性导电离子凝胶，并将其作为生物电极附着在人前臂上，用于水生环境中ECG信号的收集。与商用凝胶电极监测相比，该离子电极能够在水下连续记录ECG信号长达30 min，证明了离子电极在水生环境中长时间检测心电信号的能力（图8(b-i)，(b-ii)）。

此外，肌电图（EMG）信号是一种与肌肉收缩相关的生物电信号，直接反映身体运动过程中神经和肌肉的实时状态。抗溶胀导电水凝胶已被用于水下EMG信号监测，这对在水环境中进行运动时的肌肉健康和疲劳评价具有重要意义。Sun等[104]以疏水性丙烯酸酯和亲水性丙烯酸酯为单体，并加入胆碱基生物离子液体和TA，合成了一种具有优异抗溶胀性能的离子导电水凝胶（BACT凝胶）。将BACT凝胶作为电极，不仅可以在水中监测ECG信号，还可以将其放置在志愿者的屈肌上用来检测肌肉收缩产生的EMG信号以监测手指的运动和康复训练（图8(c)）。由于BACT凝胶电极具有较高的稳定性和准确性，使用不同力量的训练器进行训练时，EMG信号的峰值幅度和信号强度与握力保持一致。因此，根据EMG产生的信号可以实时监测水下人员的肌肉健康状况。

3.4　海洋环境勘测

浩瀚而神秘的海洋蕴藏着丰富的宝藏，吸引着人们对它的探索与开发。抗溶胀导电水凝胶已被开发用于感知刺激和传输信息的传感器，并在海洋生物学研究领域显示出巨大的潜力。例如，He等[105]开发了一种由MXene和聚羟乙基甲基丙烯酸酯（PHEMA）组成的导电水凝胶。由于相分离区和亲水/疏水相互作用的协同效应，MXene/PHEMA水凝胶在各种液体介质（如水、海水）中都表现出良好的抗溶胀特性，同时有效避免蛋白质和细菌的黏附。基于这些特性，将水凝胶传感器连接到鲨鱼模型的尾巴上，当模型向右或向左转时，尾巴相应地摆动，导致水凝胶传感器相应地拉伸或压缩（图8(d)）。因此，可以通过电化学工作站所采集到的信号强度和频率来判断水生生物的运动方向。这种传感器在研究和追踪海洋生物生活习性方面显示出巨大的潜力。

海洋中，水的流速和流向是水环境的重要参数。因此，开发能够检测水流状态的传感器对于海洋监测的发展具有重要意义。Ma等[106]报道了一种基于微纳米结构的高拉伸性、耐用性和超灵敏的类皮肤离子凝胶传感器（MIS传感器）。研究发现，MIS传感器对不同频率的水波表现出稳定且优异的传感性能（图8(e)）。这种独特的特性使得MIS传感器能够应用于海面波浪运动的检测，对于推动海洋监测技术的发展具有重要意义。

3.5　可植入电子设备

水凝胶是一种亲水性三维网络结构，可通过物理或化学作用形成特定的生物材料，具有独特的生物相容性。这种特性使其能够模仿天然细胞外基质（ECM）的相关特征，其疏松多孔的结构可促进氧气和营养物质的运输，在生物医学领域受到了广泛关注。水凝胶吸水溶胀特性使其在皮肤伤口愈合和组织再生中广受欢迎，这是因为水凝胶的溶胀行为有利于吸收血液和体液，转移营养物质和代谢物，以及扩散和释放药物[107]。然而，导电水凝胶在生理条件下的溶胀

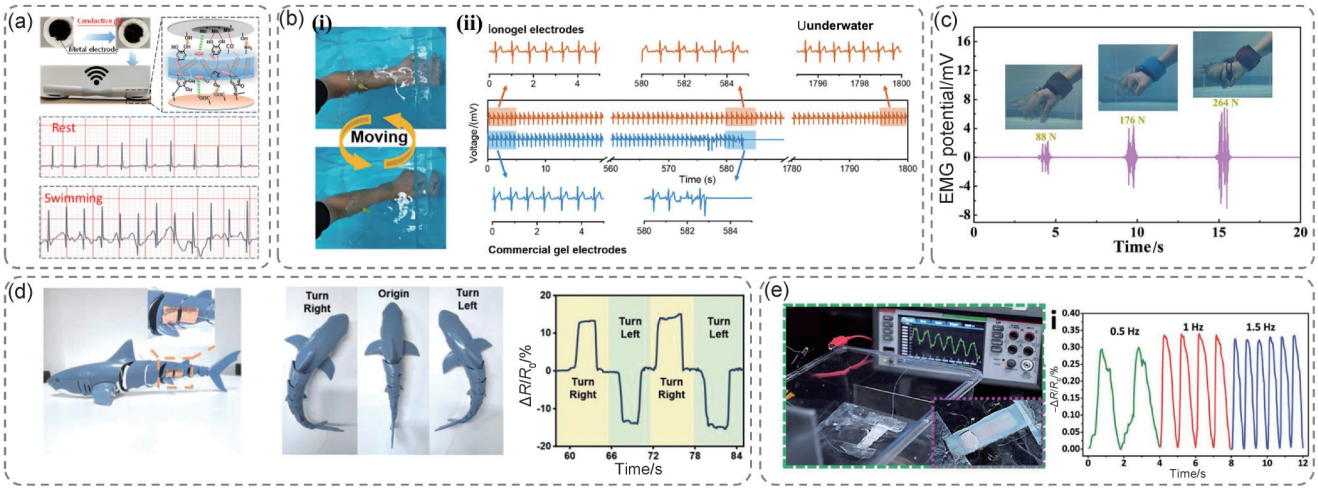


图 8 抗溶胀导电水凝胶在人体健康监测和海洋环境勘测中的应用

(a)基于抗溶胀凝胶的可穿戴设备用于记录ECG信号[102];(b)人体在水下运动期间由离子电极检测到的心电图信号照片以及商用凝胶电极和离子电极在水生环境中检测的ECG信号的长期稳定性[103];(c)不同磅数的手指训练器在水下环境中产生的EMG信号[104];(d)MXene/PHEMA水凝胶的水下传感性能[105];(e)用于实时检测水波的MIS传感器的演示以及MIS传感器对不同频率水波的相对电阻变化[106]

Fig.8 Anti-swelling conductive hydrogels for human health monitoring and ocean environment surveys

(a)wearable device based on ant-swelling gel for recording ECG signals[102];(b)photos of ECG signals detected by ionogel electrode during human movement underwater, and long-term stability of ECG signal detected by commercial gel electrodes and ionogel electrode in the aquatic environment[103];(c)electromyographic signals generated by different by the different pounds finger trainer in the underwater environment[104];(d)demonstration of the MIS sensor for real-time detection of water waves, and relative resistance changes of the MIS sensor toward water waves with different frequencies[105];(e)underwater sensing performance of the MXene/PHEMA hydrogels[106]

将不可避免地引起明显的宏观变形,并将大大恶化其物理性能,如机械强度、组织黏附性和导电性。因此,在某些特定的生物医学应用中,如可植入电子设备,非溶胀水凝胶因其在生理环境中稳定的宏观尺寸和物理性能而发挥着非常重要的作用。

肌腱是高强度、各向异性的结缔组织,由线性排列的胶原纤维束组成。然而,肌腱的愈合能力差,一旦受损将很难愈合。为了满足肌腱各向异性结构、机械强度高、生物相容性好和抗溶胀能力强的要求,以实现受损肌腱的快速恢复,Li等[14]报道了一种各向异性、高强度、具有优异抗溶胀能力和生物相容性的导电水凝胶(PCPP-D&S)。在该导电水凝胶中,PVA和CNF分别被选为生物相容性聚合物基体和模拟胶原蛋白纳米纤维的增强填料,而导电成分则选择具有高导电性和良好的亲水性的导电聚合物PEDOT:PSS。值得一提的是,这项工作还通过预拉伸调节取向排列和干燥诱导增强的耦合,形成了具有分层各向异性结构的致密稳定的互连聚合物网络。PVA、CNF和PEDOT:PSS之间通过结晶域和氢键交联形成了高度纠缠的链,增加了水凝胶的交联密度。这有效增强了水凝胶的力学性能,拉伸强度可达3.71 MPa,并赋予了其优异的抗溶胀能力。此外,水凝胶良好的应变灵敏度和可靠的机械耐久性将有助于恢复关节的运动功能,同时能够实时监测关节的运动(图9(a))。最后评估了具有各向异性结构的抗溶胀水凝胶(PCPP-SD&S)在临床应用中重建肌腱缺损的潜力。结果表明,与对照组相比,植入水凝胶作为肌腱替代物后,肌腱缺损的SD大鼠的运动功能得到恢复,从而促进了功能障碍组织的治疗和康复。

Xia等[15]报道了一种具有PNIPAAm和聚(Cu-芳基乙炔)互穿聚合物网络结构的水凝胶,并将其用作记录生物电子的可穿戴和植入式传感器设备。Cu-芳基乙炔主链的内在积累有助于减少水凝胶的溶胀行为,为植入的传感器提供最佳保护。附着在Cu-芳基乙炔主链上的邻苯二酚基团确保了水凝胶与生物组织之间界面的稳定性,黏附强度高达22.7 kPa。当导电水凝胶作为可植入设备应用于体内环境时,其溶胀率仅为4.5%,并且其尺寸在接下来的3周内保持不变(图9(b-i))。将该可植入导电水凝胶传感器应用于大鼠心房以记录心外膜心电图,信号保持稳定并在4周内清晰无衰减(图9(b-ii)),表明植入式传感器保持良好的稳定性、生物相容性和抗溶胀性。

Zhang等[108]制备了一种结合了PVA和植酸钠(PANa)的仿生导电水凝胶(PVA-PANa),该水凝胶

具有优异的力学性能和良好的导电性。研究表明，该水凝胶可以承受600%以上的应变以及超过7 MPa的拉伸强度，并且其电导率可达1.65 $S\cdot m^{-1}$。更重要的是，由于PANa和PVA之间的氢键以及PVA链的结晶域等多种物理交联的协同作用，赋予了PVA-PANa水凝胶致密的网络结构，使其在不同的溶液中都具有出色的抗溶胀性能。这种高密度的交联网络赋予了PVA-PANa水凝胶与软骨组织相似的致密结构，使其成为仿生软骨的潜在医疗替代材料。

Han等[109]通过阳离子-π相互作用制备了一种抗溶胀的石墨烯基聚(磺基甜菜碱-乙烯基咪唑)导电水凝胶(SG水凝胶)。该水凝胶在水中14天的体积保持率为初始体积的98%，表明其出色的抗溶胀性能(图9(c-i))。此外，SG水凝胶还具有良好的生物相容性，这一点可以从植入皮下3周后苏木精和伊红(HE)染色观察到炎症表达减少来证明(图9(c-ii))。出色的性能使其成为外周神经系统神经调控的理想植入物(图9(c-iii))。结果表明，导电水凝胶即使在潮湿的环境中也能稳定植入(图9(c-iv))，并能施加有效的电刺激迫使大鼠腿部运动(图9(c-v))，这证实了它在下一代可植入生物电子设备方面的潜力。

为了应对在湿组织上实现瞬间黏附并防止术后同时发生的组织黏附这一挑战，Liang等[110]以PAA、明胶和儿茶酚改性的超支化聚合物(HBPC)为基础，

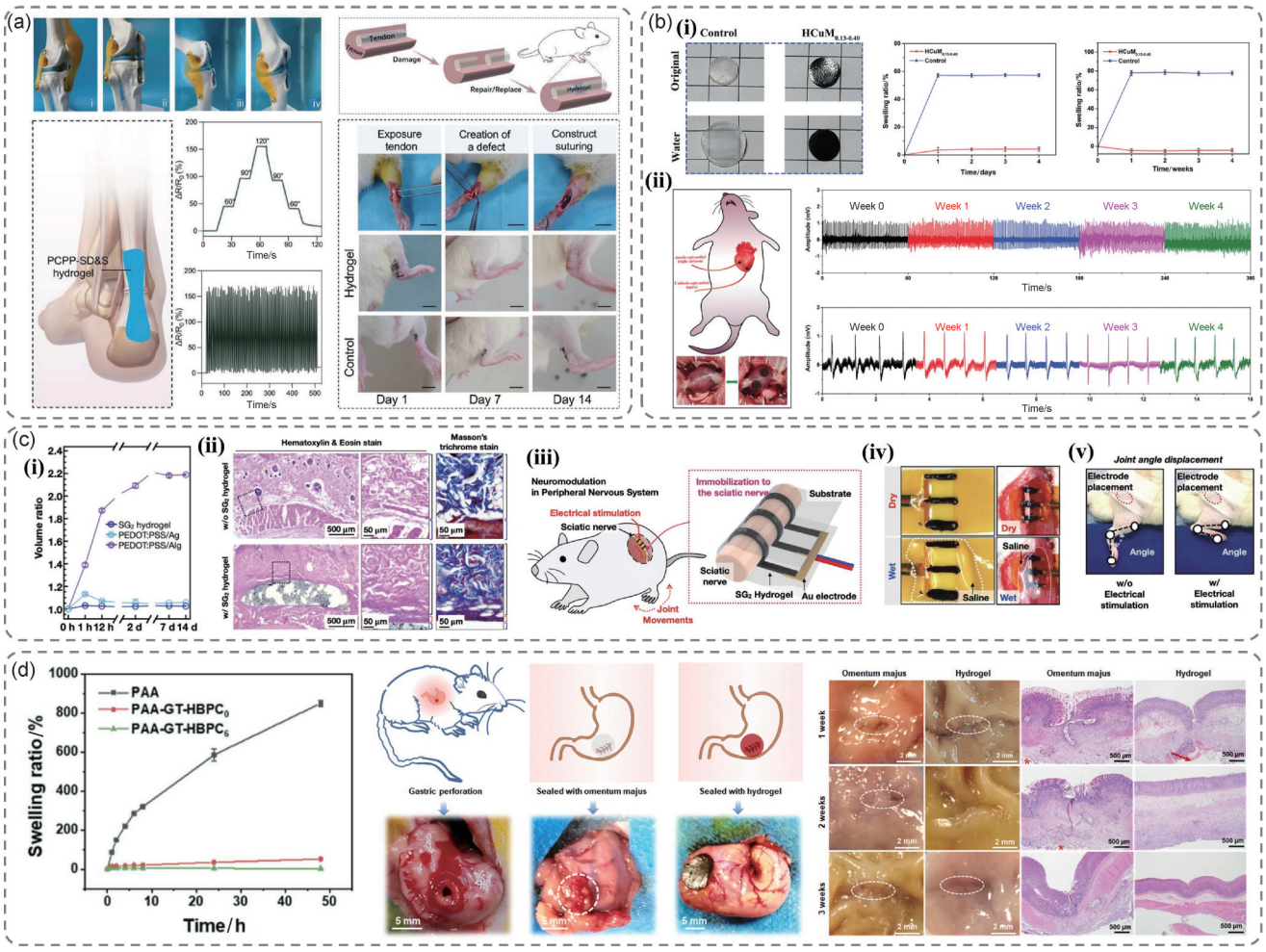


图9　抗溶胀导电水凝胶在可植入电子设备方面的应用

(a)PCPP-SD&S水凝胶作为智能人工肌腱的潜在应用[14]；(b)聚(Cu-NIPAAm)水凝胶的抗溶胀性以及其在长期植入应用中记录心外膜心电图的能力[15]；(c)SG水凝胶的抗溶胀性及其在外周神经系统神经调控中的应用[109]；(d)具有即时湿黏附和抗溶胀行为的PAA-GT-HBPC水凝胶的抗溶胀性及其在胃穿孔修复中的应用[110]

Fig.9　Anti-swelling conductive hydrogels for implantable electronic devices

(a)potential application of PCPP-SD&S hydrogel as intelligent artificial tendon[14]; (b)anti-swelling properties of poly (Cu-NIPAAm) hydrogels and their capability of recording epicardial ECG for long-term implantable applications[15]; (c)anti-swelling properties of SG hydrogels and their application in neuromodulation of the peripheral nervous system[109]; (d)anti-swelling properties of PAA-GT-HBPC hydrogels with immediate wet adhesion and anti-swelling behavior and their application in gastric perforation repair[110]

开发了一种具有瞬间湿黏附和抗溶胀性能的Janus水凝胶(PAA-GT-HBPC)。选择HBPC而不是线性聚合物可以确保儿茶酚基团的密度相对较高,从而作为明胶的多为锚定和交联剂。此外,HBPC疏水性片段对界面液体的斥力和PAA中带负电荷的—COO^-的快速水合作用协同增强了界面水合屏障的排水能力,同时还能吸附活体组织固有的黏性糖萼以在整合界面之间形成交联。通过氢键、疏水作用、静电相互作用、与软组织最外层的链缠结以及化学相互作用,可以实现与湿组织的强界面黏附。PAA和明胶之间形成的强物理相互作用增强了水凝胶浸水后的机械强度,同时这种强物理相互作用结合HBPC的疏水段赋予了水凝胶抗溶胀特性(图9(d)),从而避免了溶胀导致的水凝胶内聚力和黏合强度的下降。这种Janus水凝胶可同时满足有效组织密封的要求并降低术后粘连的风险,并且PAA中的—COO^-的pH响应性质子化使黏合剂具有极高的耐酸能力,使其成为促进胃穿孔修复的有效可植入生物材料。

4 结束语

导电水凝胶已在软体机器人、智能执行器、柔性传感器、生物电子学和可植入设备等多个领域显示出广阔的应用前景。然而,水凝胶吸水溶胀的性质使其在某些特定的应用场景中受到了限制。抗溶胀导电水凝胶的设计与开发有助于拓宽其应用领域,特别是在组织移植、生物黏合剂、生物传感器以及水下通信等。然而,目前对于抗溶胀导电水凝胶而言,其在柔性传感器中的应用大部分只限于人体在水下的运动检测,进行水下通信,或者对水环境的监测。但在某些情况下,对汗液进行检测也有助于了解身体健康状况。此外,这些获取信号的方式通常需要使用长度有限的连接线进行传输,这并不利于远距离的信号收集。因此,为抗溶胀导电水凝胶传感器开发新技术,如使用无线传输技术获取远程信号将大大促进其在水下环境中的实际应用。不仅如此,除了抗溶胀性能外,实现高力学性能、黏附性、自修复性、可注射性、防冻性和保水性的有机统一仍然是一项巨大的挑战。近年来,随着对离子液体和两性离子研究的不断深入,通过与合成聚合物复合并对网络结构进行精心设计有望获得具有出色综合性能的抗溶胀导电水凝胶。然而,离子液体和两性离子的使用也需要考虑到成本问题。此外,为了提高导电水凝胶传感的精度和保真度,长期水下稳定性也是其实际应用中需要解决的关键问题。总体而言,在未来对水凝胶更深入的研究中,具有多功能、高性能的抗溶胀导电水凝胶将在多个领域大放异彩。

参考文献

[1] ZHANG J W, 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.

[2] DECHIRAJU H, JIA M P, LUO L, et al. Ion-conducting hydrogels and their applications in bioelectronics [J]. Advanced Sustainable Systems, 2022, 6(2): 2100173.

[3] 崔烨璇, 仝雅娜, 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.

[4] ZHAN Y W, FU W J, XING Y C, et al. Advances in versatile anti-swelling polymer hydrogels [J]. Materials Science and Engineering: C, 2021, 127: 112208.

[5] SU M G, RUAN L, DONG X Y, et al. Current state of knowledge on intelligent-response biological and other macromolecular hydrogels in biomedical engineering: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 472-492.

[6] 刘国东, 李政, 郝利民, 等. 水凝胶微针的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(6): 52-65.
LIU G D, LI Z, HAO L M, et al. Research progress in hydrogel microneedle [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 52-65.

[7] YANG C H, SUO Z G. Hydrogel ionotronics [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(6): 125-142.

[8] HE Q H, CHENG Y, DENG Y J, et al. Conductive hydrogel for flexible bioelectronic device: current progress and future perspective [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(1): 2308974.

[9] LI G, LI C L, LI G D, et al. Development of conductive hydrogels for fabricating flexible strain sensors [J]. Small, 2022, 18(5): 2101518.

[10] YAN H Z, WANG Y, SHEN W J, et al. Cable-driven continuum robot perception using skin-like hydrogel sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(34): 2203241.

[11] ZHU T X, NI Y M, BIESOLD G M, et al. Recent advances in conductive hydrogels: classifications, properties, and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(2): 473-509.

[12] ZHANG Y T, LIN X Y, WANG Z M, et al. Multiple hydrogen bonds enable high strength and anti-swelling cellulose-based ionic conductive hydrogels for flexible sensors [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148318.

[13] REN J Y, LIU Y H, WANG Z Q, et al. An anti-swellable hydrogel strain sensor for underwater motion detection [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(13): 2107404.

[14] LI N, YU Q Y, DUAN S D, et al. Anti-swelling, high-strength, anisotropic conductive hydrogel with excellent biocompatibility for implantable electronic tendon [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 34(12): 2309500.

[15] XIA X J, LIANG Q D, SUN X G, et al. Intrinsically electron conductive, antibacterial, and anti-swelling hydrogels as implantable sensors for bioelectronics [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(48): 2208024.

[16] PENG Q Y, CHEN J S, WANG T, et al. Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics [J]. InfoMat, 2020, 2(5): 843-865.

[17] WANG L R, XU T L, ZHANG X J. Multifunctional conductive hydrogel-based flexible wearable sensors [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 134: 116130.

[18] GHOSH S, MAJHI J, SHARMA S, et al. A review on the development of electron and ion conductive polymer hydrogels and their composites for flexible and smart supercapacitors [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 74: 109423.

[19] ZHOU C, WU T T, XIE X M, et al. Advances and challenges in conductive hydrogels: from properties to applications [J]. European Polymer Journal, 2022, 177: 111454.

[20] HAN X T, XIAO G C, WANG Y C, et al. Design and fabrication of conductive polymer hydrogels and their applications in flexible supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(44): 23059-23095.

[21] GUO X, LI J A, WANG F Y, et al. Application of conductive polymer hydrogels in flexible electronics [J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(18): 2635-2662.

[22] ISMAIL Y A, SHIN S R, SHIN K M, et al. Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an *in situ* polymerization [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 129(2): 834-840.

[23] ZHAO Y S, LO C Y, RUAN L C, et al. Somatosensory actuator based on stretchable conductive photothermally responsive hydrogel [J]. Science Robotics, 2021, 6(53): eabd5483.

[24] WANG Z W, ZHOU H W, CHEN W X, et al. Dually synergetic network hydrogels with integrated mechanical stretchability, thermal responsiveness, and electrical conductivity for strain sensors and temperature alertors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 14045-14054.

[25] ZHU F B, LIN J, WU Z L, et al. Tough and conductive hybrid hydrogels enabling facile patterning [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13685-13692.

[26] HU Q, LI G M, LIU X F, et al. Superhydrophilic phytic-acid-doped conductive hydrogels as metal-free and binder-free electrocatalysts for efficient water oxidation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(13): 4318-4322.

[27] KAYSER L V, LIPOMI D J. Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS [J]. Advanced Materials, 2019, 31(10): 1806133.

[28] ZHANG D, TANG Y J, ZHANG Y X, et al. Highly stretchable, self-adhesive, biocompatible, conductive hydrogels as fully polymeric strain sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(39): 20474-20485.

[29] PAN L J, YU G H, ZHAI D Y, et al. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(24): 9287-9292.

[30] CHU X, HUANG H C, ZHANG H T, et al. Electrochemically building three-dimensional supramolecular polymer hydrogel for flexible solid-state micro-supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2019, 301: 136-144.

[31] ZHOU L, FAN L, YI X, et al. Soft conducting polymer hydrogels cross-linked and doped by tannic acid for spinal cord injury repair [J]. ACS Nano, 2018, 12(11): 10957-10967.

[32] WANG Y Q, SHI Y, PAN L J, et al. Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels [J]. Nano Letters, 2015, 15(11): 7736-7741.

[33] RONG Q F, LEI W W, LIU M J. Conductive hydrogels as smart materials for flexible electronic devices [J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(64): 16930-16943.

[34] LI L, MENG J, ZHANG M T, et al. Recent advances in conductive polymer hydrogel composites and nanocomposites for flexible electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2022, 58(2): 185-207.

[35] TANG L, WU S J, QU J, et al. A review of conductive hydrogel used in flexible strain sensor [J]. Materials, 2020, 13(18): 3947.

[36] SCHROEDER V, SAVAGATRUP S, HE M, et al. Carbon nanotube chemical sensors [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(1): 599-663.

[37] LIU X F, GEORGE M N, LI L L, et al. Injectable electrical conductive and phosphate releasing gel with two-dimensional black phosphorus and carbon nanotubes for bone tissue engineering [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2020, 6(8): 4653-4665.

[38] HAN L, LIU K Z, WANG M H, et al. Mussel-inspired adhesive and conductive hydrogel with long-lasting moisture and extreme temperature tolerance [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(3): 1704195.

[39] LIANG Y P, ZHAO X, HU T L, et al. Mussel-inspired, antibacterial, conductive, antioxidant, injectable composite hydrogel wound dressing to promote the regeneration of infected skin [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 514-528.

[40] HAN L, LU X, WANG M H, et al. A Mussel-inspired conductive, self-adhesive, and self-healable tough hydrogel as cell stimulators and implantable bioelectronics [J]. Small, 2017, 13(2): 1601916.

[41] SONG Y H, SHI Z Q, HU G H, et al. Recent advances in cellulose-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for energy harvesting: a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(4): 1910-1937.

[42] LU Y, YUE Y Y, DING Q Q, et al. Self-recovery, fatigue-resistant, and multifunctional sensor assembled by a nanocellulose/carbon nanotube nanocomplex-mediated hydrogel [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(42): 50281-50297.

[43] JIAO Y, LU K Y, LU Y, et al. Highly viscoelastic, stretchable, conductive, and self-healing strain sensors based on cellulose nanofiber-reinforced polyacrylic acid hydrogel [J]. Cellu-

lose, 2021, 28(7): 4295-4311.

[44] YANG W X, SHAO B W, LIU T Y, et al. Robust and mechanically and electrically self-healing hydrogel for efficient electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(9): 8245-8257.

[45] SUN X, YAO F L, LI J J. Nanocomposite hydrogel-based strain and pressure sensors: a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(36): 18605-18623.

[46] CHEN Z, CHEN Y J, HEDENQVIST M S, et al. Multifunctional conductive hydrogels and their applications as smart wearable devices [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9(11): 2561-2583.

[47] LIN F C, WANG Z, SHEN Y P, et al. Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(46): 26442-26455.

[48] JING X, WANG X Y, MI H Y, et al. Stretchable gelatin/silver nanowires composite hydrogels for detecting human motion [J]. Materials Letters, 2019, 237: 53-56.

[49] LIAO M H, LIAO H, YE J J, et al. Polyvinyl alcohol-stabilized liquid metal hydrogel for wearable transient epidermal sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 47358-47364.

[50] REN Y, HE Q, XU T Y, et al. Recent progress in MXene hydrogel for wearable electronics [J]. Biosensors, 2023, 13(5): 495.

[51] ZHANG Y Z, EL-DEMELLAWI J K, JIANG Q, et al. MXene hydrogels: fundamentals and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(20): 7229-7251.

[52] WANG Q H, PAN X F, WANG X P, et al. Fabrication strategies and application fields of novel 2D $Ti_3C_2T_x$ (MXene) composite hydrogels: a mini-review [J]. Ceramics International, 2021, 47(4): 4398-4403.

[53] XIU L Y, WANG Z Y, YU M Z, et al. Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. ACS Nano, 2018, 12(8): 8017-8028.

[54] CAO W T, CHEN F F, ZHU Y J, et al. Binary strengthening and toughening of MXene/cellulose nanofiber composite paper with nacre-inspired structure and superior electromagnetic interference shielding properties [J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4583-4593.

[55] LUAN H X, ZHANG D Z, XU Z Y, et al. MXene-based composite double-network multifunctional hydrogels as highly sensitive strain sensors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(19): 7604-7613.

[56] HUANG J H, HUANG X W, WU P Y. One stone for three birds: one-step engineering highly elastic and conductive hydrogel electronics with multilayer MXene as initiator, crosslinker and conductive filler simultaneously [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132515.

[57] LIU D D, BI S W, WANG H B, et al. Polydopamine interface-modulated MXene-based conductive antibacterial hydrogels for on-skin health monitoring and diabetic wound healing [J]. Composites Part A, 2024, 180: 108065.

[58] LI N, WANG X L, LIU Y, et al. Ultrastretchable, self-adhesive and conductive MXene nanocomposite hydrogel for body-surface temperature distinguishing and electrophysiological signal monitoring [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149303.

[59] WU S S, SHAO Z J, XIE H, et al. Salt-mediated triple shape-memory ionic conductive polyampholyte hydrogel for wearable flexible electronics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(2): 1048-1061.

[60] WANG L F, GAO G R, ZHOU Y, et al. Tough, adhesive, self-healable, and transparent ionically conductive zwitterionic nanocomposite hydrogels as skin strain sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(3): 3506-3515.

[61] CHEN Z, LIU J, CHEN Y J, et al. Multiple-stimuli-responsive and cellulose conductive ionic hydrogel for smart wearable devices and thermal actuators [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 1353-1366.

[62] PAN X F, WANG Q H, GUO R S, et al. An integrated transparent, UV-filtering organohydrogel sensor *via* molecular-level ion conductive channels [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(9): 4525-4535.

[63] CHEN S X, HUANG J R, ZHOU Z X, 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.

[64] DI X, MA Q Y, XU Y, et al. High-performance ionic conductive poly(vinyl alcohol) hydrogels for flexible strain sensors based on a universal soaking strategy [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(1): 315-323.

[65] ZHANG X H, SHENG N N, WANG L A, et al. Supramolecular nanofibrillar hydrogels as highly stretchable, elastic and sensitive ionic sensors [J]. Materials Horizons, 2019, 6(2): 326-333.

[66] SHEN K X, XU K, ZHANG M Y, et al. Multiple hydrogen bonds reinforced conductive hydrogels with robust elasticity and ultra-durability as multifunctional ionic skins [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138525.

[67] ZHOU Y Y, ZHANG L, LIN X Y, et al. Dual-network polyvinyl alcohol/polyacrylamide/xanthan gum ionic conductive hydrogels for flexible electronic devices [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123573.

[68] GAO Y R, ZHANG W X, LI L Y, et al. Ionic liquid-based gels for biomedical applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139248.

[69] ZHOU T, GUI C M, SUN L G, et al. Energy applications of ionic liquids: recent developments and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2023, 123(21): 12170-12253.

[70] FANG H, WANG J H, LI L, et al. A novel high-strength poly(ionic liquid)/PVA hydrogel dressing for antibacterial applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 153-164.

[71] LEI T D, PAN J J, WANG N, et al. Cold-resistant, highly stretchable ionic conductive hydrogels for intelligent motion recognition in winter sports [J]. Materials Horizons, 2024, 11(5): 1234-1250.

[72] LI R R, REN J, ZHANG M M, et al. Highly stretchable, fast

self-healing, self-adhesive, and strain-sensitive wearable sensor based on ionic conductive hydrogels [J]. Biomacromolecules, 2024, 25(2): 614-625.

[73] WANG W T, DENG X Y, TIAN Z P, et al. Anisotropic, ultrasensitive, self-adhesive, biocompatible, and conductive hydrogels prepared for wearable sensors [J]. European Polymer Journal, 2023, 196: 112277.

[74] ZHENG H Y, CHEN M, SUN Y S, et al. Self-healing, wet-adhesion silk fibroin conductive hydrogel as a wearable strain sensor for underwater applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136931.

[75] LI C, YANG Z C, ZHU J D, et al. Anti-freezing and moisturizing PAA/PEDOT: PSS ionogels with multiple stimulus responses for flexible wearable electronics [J]. European Polymer Journal, 2024, 210: 112934.

[76] HU B H, OWH C, CHEE P L, et al. Supramolecular hydrogels for antimicrobial therapy [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(18): 6917-6929.

[77] GAO F, YANG X H, SONG W L. Bioinspired supramolecular hydrogel from design to applications [J]. Small Methods, 2023, 8(4): 2300753.

[78] SUN Z Y, DONG C, CHEN B D, et al. Strong, tough, and anti-swelling supramolecular conductive hydrogels for amphibious motion sensors [J]. Small, 2023, 19(44): 2303612.

[79] GAO C X, ZHENG D Y, LONG B C, et al. Anti-swelling and adhesive γ-PGA/PVA/PEDOT:PSS/TA composite conductive hydrogels for underwater wearable sensors [J]. European Polymer Journal, 2023, 201: 112590.

[80] WANG T, REN X Y, BAI Y, et al. Adhesive and tough hydrogels promoted by quaternary chitosan for strain sensor [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117298.

[81] SUN X, HE S S, QIN Z H, et al. Fast self-healing zwitterion nanocomposite hydrogel for underwater sensing [J]. Composites Communications, 2021, 26: 100784.

[82] TANG L, LI Y W, LIU F, et al. Ultrastretchable, highly conductive, rapid self-recovery, and antiswelling hydrogels as multifunctional wearable electronic devices [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(10): 5651-5660.

[83] QI C Y, DONG Z X, HUANG Y K, et al. Tough, anti-swelling supramolecular hydrogels mediated by surfactant-polymer interactions for underwater sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(26): 30385-30397.

[84] WU L Q, WANG S, MAO J, et al. Dual network zwitterionic hydrogels with excellent mechanical properties, anti-swelling, and shape memory behaviors [J]. European Polymer Journal, 2023, 197: 112373.

[85] CAI Y, WAN K Z, CHEN Q H, et al. Anti-swelling hydrogels based on surfactant-polymer interactions for underwater sensing with excellent mechanical properties [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(38): 12981-12991.

[86] DI X, HOU J W, YANG M M, et al. A bio-inspired, ultra-tough, high-sensitivity, and anti-swelling conductive hydrogel strain sensor for motion detection and information transmission [J]. Materials Horizons, 2022, 9(12): 3057-3069.

[87] LI X F, WANG H, LI D P, et al. Dual ionically cross-linked double-network hydrogels with high strength, toughness, swelling resistance, and improved 3D printing processability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(37): 31198-31207.

[88] CHEN S J, TANG J Y, FENG J C. Robust hydrogel with significant swelling resistance *via* the synergy of hydrogen bond regulation and ionic cross-linking [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(4): 2695-2703.

[89] LIU Z L, LIU Z Q, SHU B, et al. One-pot preparation of tough, anti-swelling, antibacterial and conductive multiple-crosslinked hydrogels assisted by phytic acid and ferric trichloride [J].Journal of Applied Polymer Science,2023, 140(32): e54243.

[90] WANG C C, JIANG Y Y, JI Q, et al. Elastic and conductive gellan gum/polyvinyl alcohol physical hydrogels with low swelling potential for sustainable flexible electronics [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 435: 140503.

[91] DONG Y, PAN N N, ZHU M H, et al. An anti-swelling, strong and flexible wood-based composite hydrogel as strain sensor [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115491.

[92] XU L J, GAO S, GUO Q R, et al. A Solvent-exchange strategy to regulate noncovalent interactions for strong and antiswelling hydrogels [J]. Advanced Materials, 2020, 32(52): 2004579.

[93] LI M, LU H L, PI M H, et al. Water-induced phase separation for anti-swelling hydrogel adhesives in underwater soft electronics [J]. Advanced Science, 2023, 10(32): 2304780.

[94] YE B T, MA Y X, ZHANG D F, et al. Glycopolymer-based antiswelling, conductive, and underwater adhesive hydrogels for flexible strain sensor application [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2023, 9(12): 6891-6901.

[95] 李子恒, 王斌斌, 尤德强, 等. 两性离子-阴离子双交联P(AAm-co-AAc-co-SBMA-co-AMPS)/Fe^{3+}水凝胶的摩擦学性能研究[J]. 材料工程, 2024, 52(4): 183-191.
LI Z H, WANG B B, YOU D Q, et al. Tribological properties of zwitterionic-anionic dual-crosslinked P(AAm-co-AAc-co-SBMA-co-AMPS)/Fe^{3+} hydrogel[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(4): 183-191.

[96] XU J F, JIN R N, REN X Y, et al. Cartilage-inspired hydrogel strain sensors with ultrahigh toughness, good self-recovery and stable anti-swelling properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(44): 25441-25448.

[97] LU L, HUANG Z X, LI X N, et al. A high-conductive, anti-freezing, antibacterial and anti-swelling starch-based physical hydrogel for multifunctional flexible wearable sensors [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 213: 791-803.

[98] MING X Q, SHENG Y F, YAO L, et al. Anti-swelling conductive polyampholyte hydrogels *via* ionic complexations for underwater motion sensors and dynamic information storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142439.

[99] CHEN L, FEI X, ZHOU Y H, et al. Polyionic liquids supramolecular hydrogel with anti-swelling properties for underwater sensing [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628:

287-298.

[100] PI M H, QIN S H, WEN S H, et al. Rapid gelation of tough and anti-swelling hydrogels under mild conditions for underwater communication [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(1): 2210188.

[101] JIANG X Y, ZHOU X, DING K X, et al. Anti-swelling gel wearable sensor based on solvent exchange strategy for underwater communication [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34:2400936.

[102] ZHU Z L, LU D D, ZHU M N, et al. Smart organogels with antiswelling, strong adhesion, and freeze-tolerance for multi-environmental wearable bioelectronic devices [J]. Chemistry of Materials, 2024,36(9):4456-4467.

[103] YU Z C, WU P Y. Water-resistant ionogel electrode with tailorable mechanical properties for aquatic ambulatory physiological signal monitoring [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(51): 2107226.

[104] SUN C Y, LUO J B, JIA T X, et al. Water-resistant and underwater adhesive ion-conducting gel for motion-robust bioelectric monitoring [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134012.

[105] HE S S, SUN X, QIN Z H, et al. Non-swelling and antifouling MXene nanocomposite hydrogels for underwater strain sensing [J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(7): 2101343.

[106] MA L L, WANG J X, HE J M, et al. Ultra-sensitive, durable and stretchable ionic skins with biomimetic micronanostructures for multi-signal detection, high-precision motion monitoring, and underwater sensing [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(47): 26949-26962.

[107] FENG W J, WANG Z K. Tailoring the swelling-shrinkable behavior of hydrogels for biomedical applications [J]. Advanced Science, 2023, 10(28): 2303326.

[108] ZHANG S, LI Y L, ZHANG H J, et al. Bioinspired conductive hydrogel with ultrahigh toughness and stable antiswelling properties for articular cartilage replacement [J]. ACS Materials Letters, 2021, 3(6): 807-814.

[109] HAN I K, SONG K I, JUNG S M, et al. Electroconductive, adhesive, non-swelling, and viscoelastic hydrogels for bioelectronics [J]. Advanced Materials, 2023, 35(4): 2203431.

[110] LIANG Y Q, XU H R, HAN Q, et al. A Janus hydrogel sealant with instant wet adhesion and anti-swelling behavior for gastric perforation repair [J]. Nano Today, 2024, 54: 102105.

基金项目:天津市科技计划项目(23KPXMRC00050);山东省自然科学基金项目(ZR2022ME095);2023年南山控股科研项目(2023-5-3)

收稿日期:2024-04-03;**录用日期**:2025-05-08

通讯作者:张青松(1980—),男,教授,博士,研究方向为仿生复合凝胶,联系地址:天津市西青区宾水西道399号天津工业大学材料科学与工程学院(300387),E-mail: zqs8011@163.com

(本文责编:解　宏)