

保湿抗冻导电水凝胶：极端环境适应性设计及柔性电子与生物医学应用

吴俊豪 金敏

东北大学生命科学与健康学院，辽宁 沈阳 110169

摘要：导电水凝胶（ECHs）因柔韧、生物相容与导电特性成为柔性电子及生物医学领域的研究热点，但其在极端环境下的水分冻结或蒸发问题严重制约应用。本文聚焦 ECHs 的导电机制、抗冻保湿策略及功能突破：基于导电介质差异，ECHs 分为离子型、碳基型与金属基型；通过二元溶剂、盐类水合、离子液体替换及聚合物亲水网络设计，可显著提升其环境适应性。优化后的 ECHs 可应用于抗冻传感、自愈敷料及极端环境储能器件。未来需突破动态湿度响应与生物界面相容性等挑战，以拓展其在智能生物医学领域的应用边界。

关键字：导电水凝胶；保湿抗冻；生物医学；离子液体

DOI: 10.63887/fns.2025.1.4.3

1 引言

水凝胶，一种新型功能高分子材料，因其良好的生物相容性、可降解性、柔韧性和高保水性，在柔性传感器、药物递送与组织工程等生物医学领域引起了广泛关注。其概念最早可追溯至 19 世纪末，到了 1936 年，杜邦公司制备了首个合成水凝胶——聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯) (PHEMA) [1]。1960 年，Wichterle 和 Lim 将 PHEMA 应用于隐形眼镜，通常被认为是水凝胶的首次医学应用。随着纳米技术和材料科学的飞速发展，水凝胶的研究逐渐扩展至更多的领域[2]。

导电水凝胶 (Electroconductive hydrogels, ECHs) 作为水凝胶的一类重要分支，其保留水凝胶基本特性的同时还兼具信号转导能力，因而被认为是应变传感器的一种理想候选材料。ECHs 的研究始于 20 世纪 90 年代，Guiseppe-Elie 等学者通过将导电材料嵌入水凝胶中，从而赋予水凝胶导电性能[3]。然而，传统 ECHs 在低温和干燥环境下面临致命缺陷：低温时，水分易结冰，形成的冰晶不仅破坏水凝胶的结构，还会导致

其柔韧性和机械性能大幅下降，并严重削弱以水合状态为基础的导电性能。这是因为水分一旦结冰便失去流动性，离子迁移能力显著减弱；在炎热干燥的环境中，水分蒸发会使水凝胶含水量降低、体积收缩，显著削弱其原有性能。随着对 ECHs 应用领域的不断拓展，尤其是在低温环境下对柔性电子设备和传感器等领域的需求增加，传统水凝胶的这一缺点成为其应用的瓶颈。在此背景下，开发具有保湿抗冻特性的 ECHs 是决定其能否得到进一步应用的关键。

2 保湿/抗冻 ECHs 的设计策略

水凝胶中的水分可分为强结合水、弱结合水和自由水。强结合水稳定，不易发生相变；自由水易挥发或冻结；弱结合水与聚合物链有较弱相互作用。水的相变过程需要能量，结合水的相变比自由水更需能量。通过增强凝胶与水的相互作用，减少自由水和弱结合水的含量，可提高水相变所需的能量，从而减缓其相变行为，改善 ECHs 的失水与结晶性能。具体的设计策略如下，示意图见 1[4]。

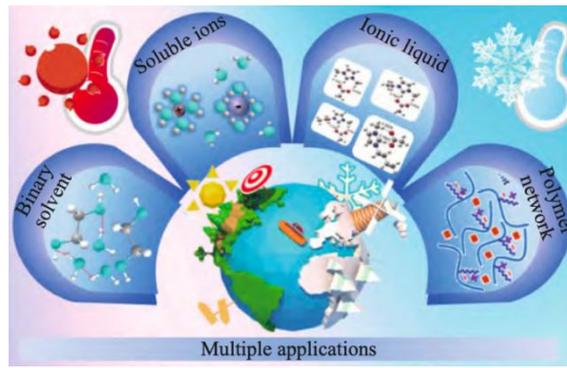


图 1 保湿/抗冻水凝胶的设计策略[21]

2.1 二元溶剂体系

二元溶剂体系通过混合高沸点、低冰点的溶剂（如甘油（GL）、乙二醇（EG））与水，利用溶质-溶剂间的强氢键作用破坏水的结晶网络，从而抑制冰晶形成并减少水分蒸发：李义/姜旻团队向 PVA-明胶（GA）水凝胶中引入 GL，实现了在 $-50\sim 85^{\circ}\text{C}$ 范围内的高弹性和抗冻性，且能通过紫外光响应实现动态显示功能；EG 与水分子形成的多重氢键可显著降低体系的凝固点（理论冰点可降至 -50°C 以下），同时通过溶剂分子的空间位阻效应阻碍水分子有序排列：杨冬芝团队开发的 PMS ECHs 采用 EG/水二元体系，结合 MXene 纳米片增强离子传输，实现了 -80°C 下的高离子电导率（ 1.4 S/m ）和抗干燥性能^[5]。

2.2 添加可溶性离子盐

添加可溶性无机盐（如 LiCl），可增强水分子与离子间的相互作用（如氢键、离子水合），减少自由水含量，从而延缓水蒸发或冻结。实验数据表明，含盐水凝胶可在不同温湿度条件下维持较高含水量，例如 PAM 水凝胶中 LiCl 含量越多，水分损失越少。随着 LiCl 含量从 4 mol/L 增加到 12 mol/L ，PAM-LiCl ECHs 的水分损失在 25°C 和 20%相对湿度下从 67% 降至 11%。

2.3 离子液体替代体系水分

以离子液体部分替代水，利用其低挥发性、高热稳定性和离子导电性，与聚合物链形成动态交联网络，维持凝胶导电性及极端温度下的结构稳定性。复旦大

学陈新团队通过引入离子液体 EMImAc，显著提升了 PVA 水凝胶的抗冻性能。该设计抑制 PVA 微晶粗化，使水凝胶在 -50°C 下仍保持高离子电导率（ 1.2 S/m ）和 200%拉伸形变能力，露天储存两周后失重率仅 8.5%（未改性体系 $>60\%$ ）^[6]。经 Mg^{2+} 动态配位改性后，热稳定阈值提升至 95°C （未改性体系为 60°C ），抗压强度达 3.2 MPa （较未改性体系提高 35%）。基于此开发的多模态传感器在 $-50\sim 95^{\circ}\text{C}$ 宽温域内展现出高灵敏度（压力响应 0.35 kPa^{-1} ，应变检测极限 0.5%）和快速响应（ $<200\text{ ms}$ ）。

2.4 聚合物网络

设计含亲水/离子基团的聚合物骨架（如两性离子单体、磺酸基团），通过氢键、离子偶极等强相互作用捕获水分子，减少自由水比例，提升本征耐温性。刘志勇团队通过两性离子单体 SBMA（含磺酸基与季铵基）与 PVA 构建双网络结构，结合 CaCl_2 与单宁酸- Ca^{2+} 自催化体系，形成动态氢键与金属配位作用。SBMA 的磺酸基和羧酸基通过离子偶极作用固定水分子，形成 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ 水合结构，显著提升强结合水比例；而 PVA 的羟基网络进一步通过氢键限制自由水迁移。该设计使凝胶在 -80°C 下仍保持 3.534 S/m 的高离子电导率与 1158%的拉伸率，且低温（ -25°C ）循环 5000 次后容量保持率达 91.2%，验证了亲水/离子基团网络对抑制水结晶与提升宽温域稳定性的关键作用^[7]。

3 保湿/抗冻水凝胶在柔性电子领域的应用

3.1 应变传感器：极端环境下的感知革新

Liu 等通过循环冷冻 - 解冻技术构建了 PVA / 羧基化壳聚糖 (CCS) 基多重交联弹性导电水凝胶 (ECHs), 引入 GL、FeCl₃、聚吡咯及羧基化 CNT 等导电组分, 实现 -80℃ 低温下的拉伸导电性。该材料经激光蚀刻构筑 159.1° 超疏水表面, 兼具水下自清洁能力, 其应变传感器灵敏度 (GF=2.35)、响应速度 (63 ms) 及循环稳定性 (>1000 次) 优异, 结合智能手套与算法可精准识别 12 种水下手势。针对传统传感器低温脆化难题, Yang 等开发的 EG / 离子液体 [HMIIm] Cl 双网络有机离子凝胶 (OIG), 通过丙烯酸与 GA 网络集成, 实现 6507% 超拉伸性与 -50~50℃ 抗冻性, 其氢键 / 静电作用赋予多基底粘附能力。该 OIG 制成的可穿戴系统在冰上动作识别精度近 100%, 为冬季运动监测提供低成本解决方案^[8]。

3.2 抗菌伤口敷料: 电刺激与智能修复的协同

李洁团队开发的 AgNW-MAA 双网络电子贴片, 以 3.2 S/m 高导电性与持续释放的 Ag⁺ 实现 >95% 抑菌率, 同时 MAA 释放的 Ca²⁺ 协同电刺激激活 Wnt/ β -catenin 通路, 使大鼠伤口愈合时间从 20 天缩短至 7 天。Qiao 等 [18] 构建的 OSD/CMC/Fe/PA ECHs 通过席夫碱 / Fe³⁺ 配位双动态键, 实现 10 分钟内 90% 自修复效率, 光热转化效率 48.3% (30 秒达 65℃) 可杀灭 99.9% 耐甲氧西林金葡萄菌。小鼠感染模型中, 该水凝胶联合光疗使 14 天创面残留面积降至 12%, TNF- α 水平降低 60%, 有效应对感染伤口的动态应力与氧化微环境挑战^[9]。

3.3 柔性超级电容器: 低温储能的突破

Je 等设计的三网络水凝胶聚合物电解质 (TNPE), 通过亲水 / 疏水单体与 LiCl 一步聚合形

成化学 / 物理 / 离子三重交联网络, 在 -30℃ 下电导率达 0.56 S/m, 20 天后保水率约 80%。基于 TNPE 的柔性超级电容器与活性炭电极组装后, 在 2.25 V 电压下展现 24 F/g 比电容、17 Wh/kg 能量密度及 671 W/kg 功率密度, 弯曲折叠时电容保持率近 100%, 电极 - 电解质间 55 J/m² 粘附力确保 -30℃ 稳定运行, 为极端环境储能设备提供新思路。

3.4 摩擦纳米发电机: 自供能智能监测

Zhou 等开发的 PVA 有机水凝胶 CMPG, 通过一维纤维素纳米纤维 (CNFs) 与二维 MXene 协同, 常温下强度 3.2 MPa、电导率 8.7 S/m, -20℃ 时保留 71% 力学性能与导电性。以此构建的摩擦纳米发电机 (TENG) 在 40 N 压力下功率密度达 120 mW/m², -20℃ 环境稳定工作超 15000 次循环, 应用于机器人手操作监测时, 可实时无线传输信号识别不同抓取对象, 为极端环境自供能传感提供设计范式。

4 总结与展望

综合不同导电水凝胶的保湿/抗冻及其他性能情况, 可得出以下结论。尽管 ECHs 在柔性电子与生物医学领域进展显著, 但其动态湿度响应与极端环境稳定性仍是核心挑战。现有研究多聚焦静态性能优化, 对湿度波动下水分子动态调控机制缺乏系统研究; 同时, 抗菌/导电/机械性能协同设计及生物相容性-环境友好性平衡尚未突破。当前研究转向动态交联网络与功能组分协同策略, 如离子盐-两性离子复合调控湿度自适应行为, 或动态化学键赋予环境响应性。生物医学领域需攻克水凝胶-组织长期界面相容性、精准抗菌调控及多模态信号集成等难题, 以突破应用瓶颈。

参考文献

- [1] Thakur S, Thakur V K, Arotiba O A. History, classification, properties and application of hydrogels: An overview[M]. Hydrogels. Singapore: Springer, 2018: 29-50.
- [2] Wichterle O, Lim D. Hydrophilic gels for biological use[J]. Nature, 1960, 185: 117-118.
- [3] Guiseppi-Elie A. Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications[J]. Biomaterials, 2010, 31(10): 201-216.

- [4] Lei D, Xiao Y, Shao L, et al. Dual-stimuli-responsive and anti-freezing conductive ionic hydrogels for smart wearable devices and optical display devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(20): 24175-24185.
- [5] Quan Q, Zhao T, Luo Z, et al. Antifreezing, antidrying, and conductive hydrogels for electronic skin applications at ultralow temperatures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(16): 21133-21145.