Review Article

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 3
Pages 3-14
ISSN: 2252-0449

An Overview on Hydrogel-Based Motion Sensors

Pooria Rahmani* and Akbar Shojaei
School of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology,
P.O. Box 11155-9465, Tehran, Iran

Received: 3 September 2021, Accepted: 22 November 2021

Abstract

In the recent decade, flexible electronics have gained considerable attention due to their widespread use in various fields. In the meantime, there has been a growing demand for wearable strain sensors, which are applicable in human motion monitoring, robotics, touch panels, and so on. In this respect, integrating polymers with electrical conductive agents are the most common strategy to develop flexible electronics. Among polymers, the intrinsic electrical properties, appropriate mechanical properties, and biocompatibility of hydrogels made them a suitable candidates to serve as a strain sensor. However, it is essential to increase hydrogels electrical properties by using ions and electrical conductors to attain high strain sensitivity. On the other hand, the frequent use of hydrogels for human motion monitoring needs suitable mechanical properties such as sufficient toughness, dynamic durability, and high stretchability. To endow hydrogels with these features, some strategies such as nanocomposite hydrogel, double network, and inducing abundant reversible bonds within the hydrogels have been employed. Therefore, in this article, the latest achievements regarding the development of hydrogel-based strain sensors for human motion monitoring and the recent approaches leading to considerable electrical properties, high strain sensitivity, and suitable mechanical performance are reviewed.

Key Words

polymeric nanocomposite,
flexible electronics,
strain sensor,
hydrogel,
human motion monitoring

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: prche13@gmail.com

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۳
صفحه ۱۴-۳، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

مروری بر حسگرهای حرکتی هیدروژلی

پوریا رحمنی*، اکبر شجاعی
تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۱

چکیده

در دهه اخیر، به قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر، به‌دلیل کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع و لوازم پوشیدنی هوشمند، توجه زیادی شده است. در این میان، حسگرهای حرکتی پوشیدنی با قابلیت پایش حرکات بدن و تبدیل تغییرشکل ناشی از تنش اعمالی به علامت‌های الکتریکی، سهم عمده‌ای از این بازار را به خود اختصاص داده‌اند. امروزه، پلیمرهای دارای عامل رسانای الکتریکی، به‌دلیل ماهیت انعطاف‌پذیر، وزن سبک و قیمت مناسب، پراقبال‌ترین مواد برای ساخت الکترونیک انعطاف‌پذیر محسوب می‌شوند. در میان پلیمرها، خواص الکتریکی ذاتی، زیست‌سازگاری و چقرمگی تنظیم‌پذیر و کشش‌پذیری بسیار هیدروژل‌ها، آن‌ها را گزینه مناسبی برای حسگرهای حرکتی در تماس با بدن ساخته است. به‌منظور تقویت ضریب حساسیت به کرنش در هیدروژل‌ها برای کاربرد به‌عنوان حسگر حرکتی، افزایش رسانندگی الکتریکی آن‌ها تا میزانی معین به‌کمک یون‌های آزاد و رساناهای الکتریکی، ضروری به‌نظر می‌رسد. از طرفی، با توجه به زمینه‌های کاربردی حسگرهای حرکتی و استفاده مکرر از آن‌ها، نیاز به هیدروژلی با خواص مکانیکی مطلوب از جمله چقرمگی درخور ملاحظه، خاصیت خودترمیم‌شوندگی پس از آسیب و پایداری دینامیکی زیاد احساس می‌شود. بنابراین در مقاله حاضر پیشرفت‌های اخیر برای تهیه هیدروژلی با خواص الکتریکی زیاد، حساسیت به کرنش درخور ملاحظه و خواص مکانیکی مطلوب و مناسب برای طراحی حسگر حرکتی، مرور می‌شود.

پوریا رحمنی

اکبر شجاعی

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت پلیمری،
قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر،
حسگر حرکتی،
هیدروژل،
پایش حرکت انسان

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
prche13@gmail.com

مقدمه

قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر از ترکیب یک ماده انعطاف‌پذیر مانند پلیمر، پارچه و غیره با عوامل رسانای الکتریکی (فلزات، نانومواد کربنی، پلیمرهای رسانا، مایعات یونی و غیره) ساخته می‌شوند. رسانندگی الکتریکی مناسب، ضمن ایجاد انعطاف زیاد در قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر تا حدودی محدودیت دستگاه‌های الکترونیکی پیشین (رشد ترک و کاهش عملکرد ناشی از تردبودن تجهیزات الکترونیکی) را مرتفع کرده است. با بهره‌گیری از قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر، امروزه ابرخازن‌ها، باتری‌ها، نانومولدها، الکترودها، صفحات لمسی و حسگرهای حرکتی با کاربر تماس راحت برقرار می‌کنند و به نوعی دستگاه‌های کاربردوست محسوب می‌شوند [۱،۲].

در میان کاربردهای امیدبخش قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر، طراحی حسگرهای حرکتی پوشیدنی، به‌دلیل زمینه‌های مرتبط با پزشکی مانند پایش حرکات انسان به‌کمک علامت‌های حاصل از حسگر سوارشده بر بدن یا بارگذاری به‌صورت بافت مصنوعی درون بدن، بیش از سایر طراحی‌ها مورد توجه پژوهش‌های اخیر بوده است [۳]. این حسگرها در مقایسه با حسگرهای حرکتی برپایه لاستیک و هیدروژلی از زیست‌سازگاری، چسبندگی، رسانش و انعطاف بهتری برخوردارند و گزینه مناسبی برای پایش حرکات پردامنه و علائم حیاتی بدن محسوب می‌شوند [۴،۵].

هیدروژل‌ها، معمولا از پلیمرهای آب‌دوست مانند پلی‌وینیل الکل و پلی‌آکریل آمید (PAm) تشکیل شده که به‌وسیله اتصالات فیزیکی و شیمیایی به‌هم متصل شده‌اند. درصد زیاد آب در هیدروژل (تا بیش از wt ٪۹۰) و فضای متخلخل ناشی از آن، زمینه را برای نفوذ یون‌های آزاد در شبکه سه‌بعدی هیدروژل فراهم کرده است. بنابراین رسانندگی یونی، یکی از خواص ذاتی هیدروژل محسوب می‌شود که می‌توان، با افزودن سایر یون‌های آزاد به فضای هیدروژل آن را تقویت کرد [۶]. با وجود این، برای افزایش رسانندگی الکتریکی و طراحی حسگر حرکتی هیدروژلی با ضریب حساسیت به کرنش (gauge factor, GF) زیاد، به وجود عوامل رسانای الکتریکی با غلظت کافی در شبکه هیدروژل نیاز است [۷]. افزون بر موارد یادشده، وجود خواص مکانیکی مطلوب در هیدروژل از جمله خواص ضدخستگی، چقرمگی درخور توجه و کشش‌پذیری زیاد برای طراحی حسگر حرکتی و قابلیت پایش دائمی حرکات بدن ضروری به‌نظر می‌رسد. هرچند که فضای متخلخل و پر از آب هیدروژل، ماهیت کاملا انعطاف‌پذیر و کشش‌پذیر به آن می‌دهد. در این ارتباط، روش‌های متنوعی مانند تشکیل نانوکامپوزیت هیدروژلی، شبکه درهم‌رونده و ایجاد اتصالات فیزیکی بسیار به‌واسطه پیوندهای آب‌گریز، گره‌خوردگی زنجیرها، پیوندهای هیدروژنی و غیره برای تقویت خواص مکانیکی هیدروژل پیشنهاد می‌شود. در این مقاله، آخرین پیشرفت‌ها در توسعه حسگرهای حرکتی هیدروژلی چقرمه بر مبنای رسانندگی یونی، الکتریکی یا هر دو مرور می‌شود.

حسگرهای حرکتی هیدروژلی رسانا

رسانش جریان الکتریکی به‌عنوان نوعی ویژگی ضروری برای حسگر حرکتی مطرح است. درواقع در یک حسگر حرکتی، تغییر مقاومت الکتریکی بر اثر کرنش ناشی از تنش در یک هیدروژل، به‌صورت علامت الکتریکی تحلیل‌پذیر در نمایشگر ثبت می‌شود. پارامتری که میزان تغییرات جریان الکتریکی را نسبت به میزان کرنش اعمالی نشان می‌دهد، ضریب حساسیت به کرنش (GF) نام دارد. به‌کمک این ضریب، درجه حساسیت و عملکرد حسگر حرکتی نسبت به کرنش ارزیابی می‌شود. تغییرات جریان الکتریکی به‌صورت تغییرات مقاومت الکتریکی (وابسته به سازوکار تشخیص کرنش) یا ظرفیت الکتریکی (ناشی از تغییر فاصله بین دو صفحه رسانای الکتریکی) برای به‌ترتیب، حسگرهای حرکتی مقاومتی و ظرفیتی، قابل اندازه‌گیری است. پدیده‌های مختلف مانند اثر پیزومقاومت (piezoresistivity)، جدایش و تونل‌زنی سازوکار تشخیص کرنش ناشی از تنش در حسگرهای حرکتی مقاومتی را توصیف می‌کنند. در مقابل، اثر پیزوظرفیت (piezocapacitance) برای توصیف حسگرهای حرکتی هیدروژلی ظرفیتی به‌کار می‌رود. اعمال تنش، مساحت عبور یون‌های آزاد در محیط متخلخل هیدروژل و درنتیجه، جریان الکتریکی ناشی از آن را تغییر می‌دهد. این مسئله اساس پدیده پیزومقاومتی برای هیدروژل‌های صرفا رسانای یونی را بیان می‌کند. جدایش و تونل‌زنی، سازوکارهای کنترل‌کننده تشخیص تنش در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی پرکننده رسانای الکتریکی هستند که به‌ترتیب برای ارزیابی GF در حالت کانال رسانایی در آستانه تخریب و تخریب‌شده (فاصله بیشتر عوامل رسانای الکترون) بر اثر اعمال تنش به‌کار می‌روند. در این میان، در صورتی که اثر تونل‌زنی، کنترل‌کننده سازوکار تشخیص کرنش ناشی از اعمال تنش باشد، GF بیشتری برای حسگر حرکتی هیدروژلی حاصل می‌شود. معادلات (۱) و (۲)، به‌ترتیب نحوه محاسبه پارامتر GF را برای حسگرهای حرکتی مقاومتی و

ظرفیتی نشان می‌دهند:

$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon} \quad (۱)$$

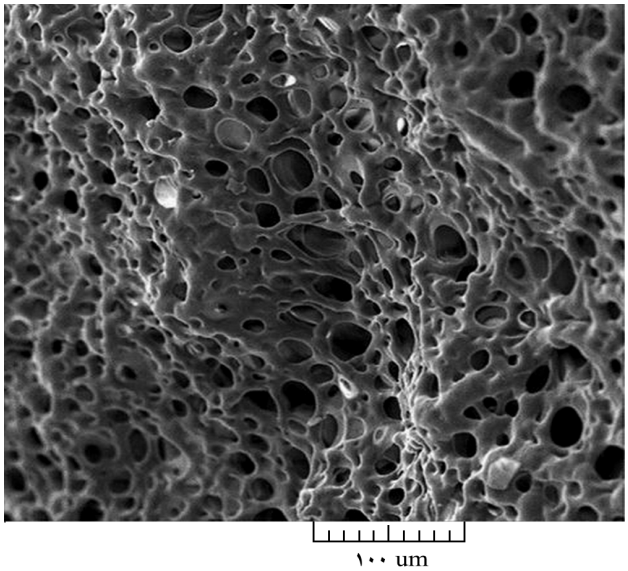
$$GF = \frac{\frac{\Delta C}{C_0}}{\varepsilon} \quad (۲)$$

در این معادلات $\Delta R/R_0$، $\Delta C/C_0$ و ε به‌ترتیب تغییرات نسبی مقاومت الکتریکی و ظرفیت الکتریکی و کرنش هستند. برای حسگرهای فشاری، تغییرات نسبی جریان الکتریکی و میزان فشار اعمال‌شده به‌ترتیب جایگزین تغییرات نسبی مقاومت الکتریکی و کرنش در معادله (۱) می‌شوند.

بنابراین، رسانش زیاد الکتریسیته و روند تغییرات آن با اعمال تنش برای یک حسگر حرکتی، موضوعی کلیدی است. به‌طور کلی، حسگرهای حرکتی برپایه یون‌ها یا عوامل رسانای الکترون عمل می‌کنند و به‌ترتیب هیدروژل‌های رسانای یونی و رسانای الکتریکی را تشکیل می‌دهند. در این بخش، به‌روزترین روش‌های آماده‌سازی و طراحی این هیدروژل‌ها بحث و بررسی می‌شود.

هیدروژل‌های رسانای یونی

با توجه به اینکه بخش عمده‌ای از هیدروژل را آب تشکیل می‌دهد، ساختار سه‌بعدی متخلخلی را مطابق شکل ۱، فراهم می‌آورد. وجود این شبکه سه‌بعدی پر از آب، به مهاجرت یون‌های آزاد (پروتون، هیدروکسیل و غیره) در فضای هیدروژل و درنتیجه رسانایی یونی منجر می‌شود. Lee و همکاران [۸]، رسانایی یونی هیدروژل را به میزان آب موجود در آن، وابسته دانستند. آن‌ها گزارش کردند، وجود زنجیرهای آنیونی و کاتیونی، دافعه الکتروستاتیک بیشتری نسبت به زنجیرهای پلیمر زوج یون در شبکه هیدروژل ایجاد می‌کنند. درنتیجه، اندازه حفره‌ها در هیدروژل بزرگ‌تر و درصد آب بیشتر شده و رسانای یونی بهبود می‌یابد. بر طبق نتایج این مطالعه، تحرک و میزان یون‌ها، به‌ترتیب عوامل کنترل‌کننده رسانایی یونی هیدروژل در محیط‌های با غلظت زیاد و کم یون است. هیدروژل‌های رسانای یونی بدون عوامل رسانای الکتریکی براساس سازوکار پیزومقاومتی، یعنی تغییر سرعت مهاجرت یون‌ها (تغییر جریان الکتریکی) از یک سو به سوی دیگر در اثر تغییرشکل هیدروژل بر اثر اعمال تنش، برای تشخیص کرنش ناشی از اعمال تنش عمل می‌کنند.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) از شبکه متخلخل هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ µm [۹].

کاتیون‌هایی مانند لیتیم، سدیم، منیزیم و آهن در کنار آنیون‌هایی مانند کلر، سولفات و فسفات از جمله یون‌های با تحرک زیاد هستند که به‌وفور در مراجع برای افزایش رسانایی یونی هیدروژل استفاده شده‌اند [۱۰]. Hou و همکاران [۱۰]، هیدروژل زیست‌سازگار با پیوندهای هیدروژنی بسیار برپایه آب، آمیلوپکتین و نمک به‌منظور بهره‌گیری از آن در قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر تهیه کردند. آن‌ها نمک‌های مختلف برپایه آنیون کلر و کاتیون سدیم را برای بررسی میزان رسانندگی الکتریکی هیدروژل استفاده کردند. بر طبق نتایج حاصل، در میان کاتیون‌ها نمک کلرید تشکیل‌شده از یون آهن و نمک حاوی سدیم کمپلکس‌شده با آنیون سولفات، بیشترین رسانندگی یونی را در هیدروژل ایجاد می‌کنند. در پژوهشی [۱۱]، افزایش غلظت نمک LiCl تا مقدار ۱/۹۶mol/L به افزایش رسانندگی یونی حسگر حرکتی هیدروژلی برپایه آکریل آمید تا مقدار درخور ملاحظه ٤ S/m منجر شد. Zhou و همکاران [۱۲]، قطعه الکترونیکی نرم هیدروژلی و رسانای یونی را برپایه ماتریس پلی‌وینیل الکل تقویت‌شده با هیدروکسی پروپیل سلولوز (HPC) و نمک سدیم کلرید را طراحی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، با افزایش مقدار HPC تا ۳/۷۵٪ wt در هیدروژل، رسانندگی یونی به بیش از ۲/۵ S/m می‌رسد. درواقع با افزایش غلظت HPC، فضای متخلخل هیدروژل افزایش می‌یابد که نتیجه آن، ورود بیشتر یون‌های سدیم و کلرید به داخل هیدروژل، در اثر غوطه‌وری آن در نمک و نیز ایجاد فضای بیشتر برای انتقال این یون‌هاست. با وجود افزایش رسانندگی در اثر افزایش غلظت یون‌های متحرک در هیدروژل، وجود مقدار بیش از حد یون در آن، کاهش ضریب حساسیت حسگر حرکتی به کرنش و

جدول ۱- مقایسه رسانندگی الکتریکی هیدروژل‌های رسانای الکتریکی حاوی مواد رسانای مختلف.

ترکیب اجزای هیدروژل	نوع رسانا	محدوده رسانندگی الکتریکی (S/m)	مرجع
LiCl-[1]PEO-PAM	یون‌های آزاد حاصل از LiCl	۸≤	۱۳
آمیلوپکتین-آب-NaCl-نانوسیم نقره (Nw)	یون‌های آزاد حاصل از LiCl و نانوسیم نقره	۱۰۰۰≤	۱۰
[2]SA-PEDOT-PVA	یون‌های آزاد حاصل از تجزیه SA و PEDOT	۲/۵≤	۱۴
[4]rGO-[3]PDA-PAM	یون‌های آزاد و rGO	۱۰≤	۱۵

[1] پلی‌اتیلن اکسید، [2] سولفوساکسینیک اسید، [3] پلی‌دوپامین و [4] گرافن اکسید کاهش‌یافته

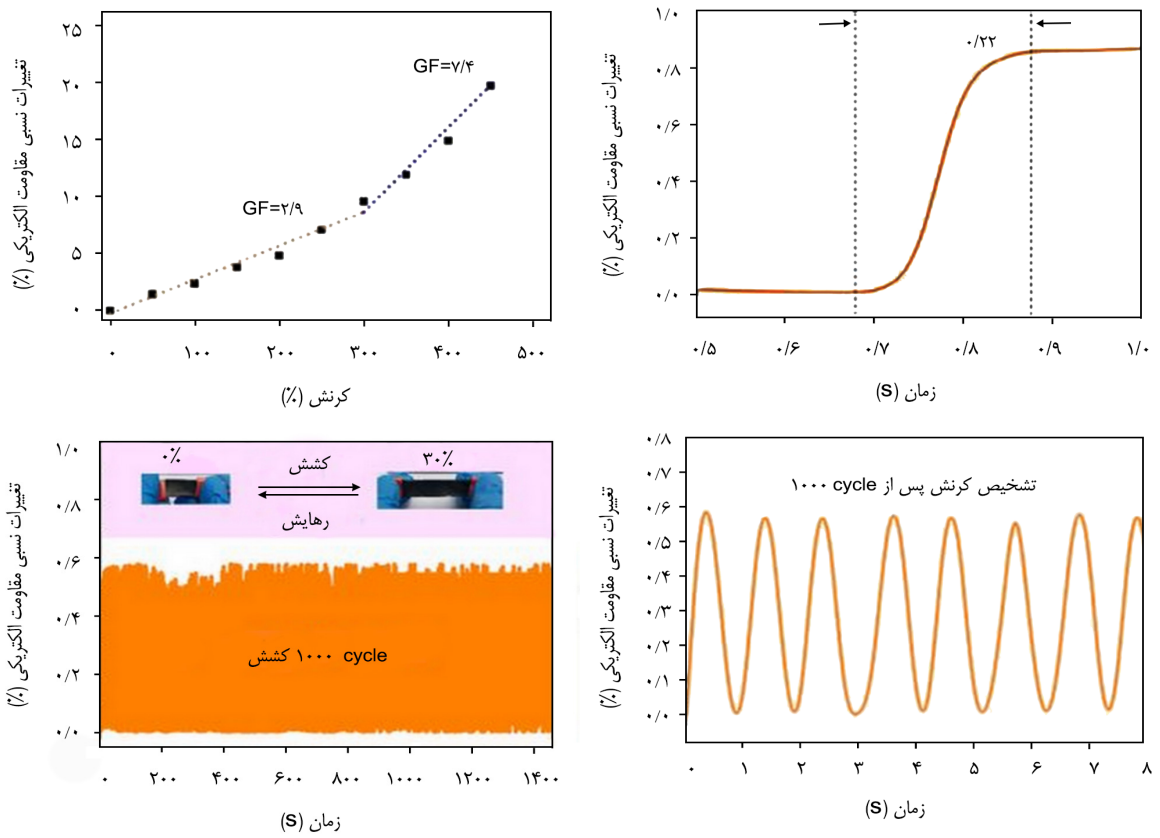
کاهش اثر پیزومقاومتی را به‌دنبال دارد. زیرا در این حالت، اعمال تنش و به‌وجودآمدن کرنش در هیدروژل به تغییر محسوسی در شار یون‌های عبوری از یک سطح مقطع هیدروژل منجر نمی‌شود. به‌طور مثال، در پژوهش Zhou و همکاران [۱۲] افزایش غلظت نمک سدیم کلرید برای غوطه‌وری هیدروژل از مقدار ۱ M تا ۵ M به افزایش رسانایی الکتریکی تا ۳/٤ S/m منجر شد، ولی کاهش GF تا مقدار ۰/۷۵ را به‌همراه دارد.

هیدروژل‌های رسانای الکتریکی

با وجود اینکه افزودن یون به هیدروژل، رسانندگی یونی کافی برای تشکیل حسگر حرکتی رسانا را فراهم می‌کند، اما نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد، هیدروژل‌های رسانای یونی GF زیادی ندارند که این موضوع کاربرد آن‌ها را برای پایش کرنش‌های جزئی به‌ویژه علائم حیاتی بدن با محدودیت مواجه می‌کند [۷]. بنابراین، به‌کارگیری عوامل رسانای الکترون در هیدروژل می‌تواند با ایجاد شبکه رسانا در صورت رسیدن به آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی، ضمن بهبود خواص الکتریکی هیدروژل، GF حسگر حرکتی برپایه هیدروژل را نیز ارتقا دهد. نانوفلزاتی مانند نقره و طلا به‌صورت نانوسیم یا نانوذره، مواد کربنی همچون نانولوله کربنی، گرافن، الیاف کربن، پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی(۳،٤-اتیلن دی‌اکسی تیوفن)(PEDOT)-پلی(استیرن سولفات)، ماکسین، مایعات یونی و فلزات مایع از جمله عوامل رسانای الکتریکی هستند. در جدول ۱، رسانندگی الکتریکی هیدروژل حاوی مواد مختلف رسانا با یکدیگر مقایسه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود، وجود یون‌های آزاد، رسانندگی الکتریکی درخور توجهی به هیدروژل می‌بخشد. افزون بر این، در میان عوامل رسانای الکترون تقویت‌کننده رسانندگی الکتریکی هیدروژل، نانوفلزات با نسبت منظر زیاد مانند نانوسیم نقره، بیشترین تأثیر را بر افزایش رسانندگی الکتریکی هیدروژل دارد. در مقایسه، پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین، اثر کمتری بر رسانندگی الکتریکی هیدروژل دارند.

استفاده از ساختار خاص پلیمرهای رسانا به‌شکل کره‌های توخالی، افزون بر ارتقای رسانندگی الکتریکی هیدروژل، خاصیت کشسان به آن می‌بخشد [۱٦،۱۷]. از مزایای استفاده از چنین ساختاری، می‌توان به افزایش GF ناشی از افزایش اثر پیزومقاومتی هیدروژل، سرعت پاسخ به اعمال تنش، کاهش پسماند و پایداری عملکرد حسگری اشاره کرد. به‌طور مثال، Zhou و همکاران [۱۷]، حسگر حرکتی فشاری برپایه هیدروژل پلی‌وینیل الکل شامل کره‌های توخالی پلی‌آنیلین دوپه‌شده با فیتیک اسید را تهیه کردند. دارابودن GF=۲/۹ در کرنش‌های زیر ۳۰۰٪ و GF=۷/٤ در کرنش‌های ۳۰۰-٤۵۰٪ بر ضریب حساسیت حرکتی زیاد این هیدروژل، دلالت می‌کند. همچنین زمان پاسخ ۰/۲۲ s و نمایش علامت مقاومت الکتریکی پایدار در برابر ۱۰۰۰ cycle با کرنش ۳۰٪، نشانگر عملکرد مطلوب این هیدروژل به‌عنوان حسگر حرکتی است (شکل ۲). در ضمن، این هیدروژل با ضریب حساسیت به حرکت GF=۳/٦ و قابلیت تشخیص فشارهای بسیار کم تا ۲٤/۵ Pa، به‌عنوان یک حسگر فشاری مناسب مطرح می‌شود.

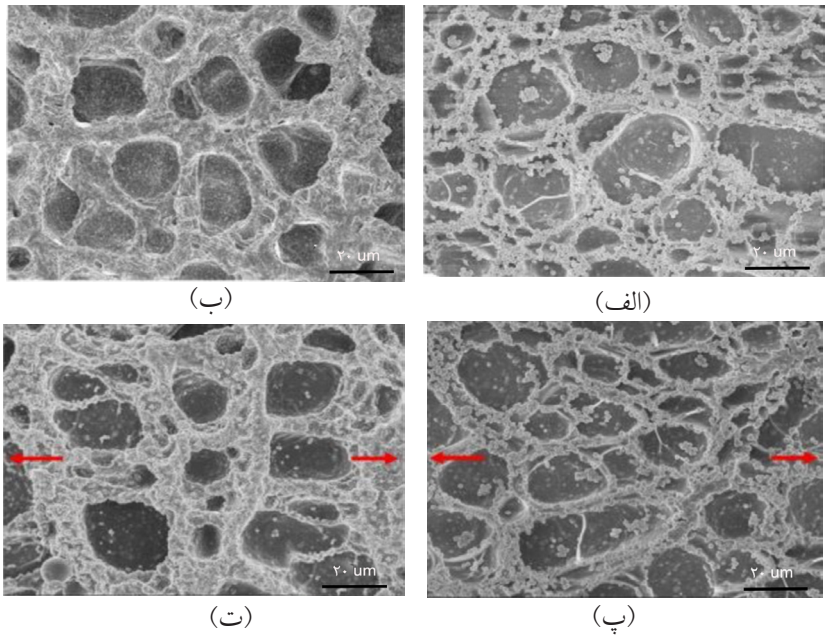
همین‌طور می‌توان پلیمرهای رسانا را به‌صورت درهم‌نفوذی به درون فضای آب‌دوست هیدروژل نفوذ داد و شبکه‌ای رسانا برای رسانش الکتریسیته ایجاد کرد [۱۸،۱۹]. به‌طور مثال، در پژوهشی [۱۸]، پلیمر رسانای پلی‌آنیلین را در هیدروژل تشکیل شده از کوپلیمر پلی(آکریل‌آمید-*co*-هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات)(پلی(Am-*co*-Hema)) وارد کردند. استفاده از مقدار کمی مونومر آنیلین (۰/۵٪ w/v) هیدروژل را در آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی با رسانندگی الکتریکی بسیار زیاد ۸ S/m قرار می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، کانال‌های رسانایی این هیدروژل بر اثر ۱۰۰٪ کرنش تخریب شده‌اند که به تغییرات شدید رسانندگی و GF زیاد منجر می‌شود. یادآور می‌شود، هیدروژل تهیه‌شده، دارای GF=۱۱ بوده و تغییرات مقاومت الکتریکی آن با کرنش نیز به‌طور خطی و قابل



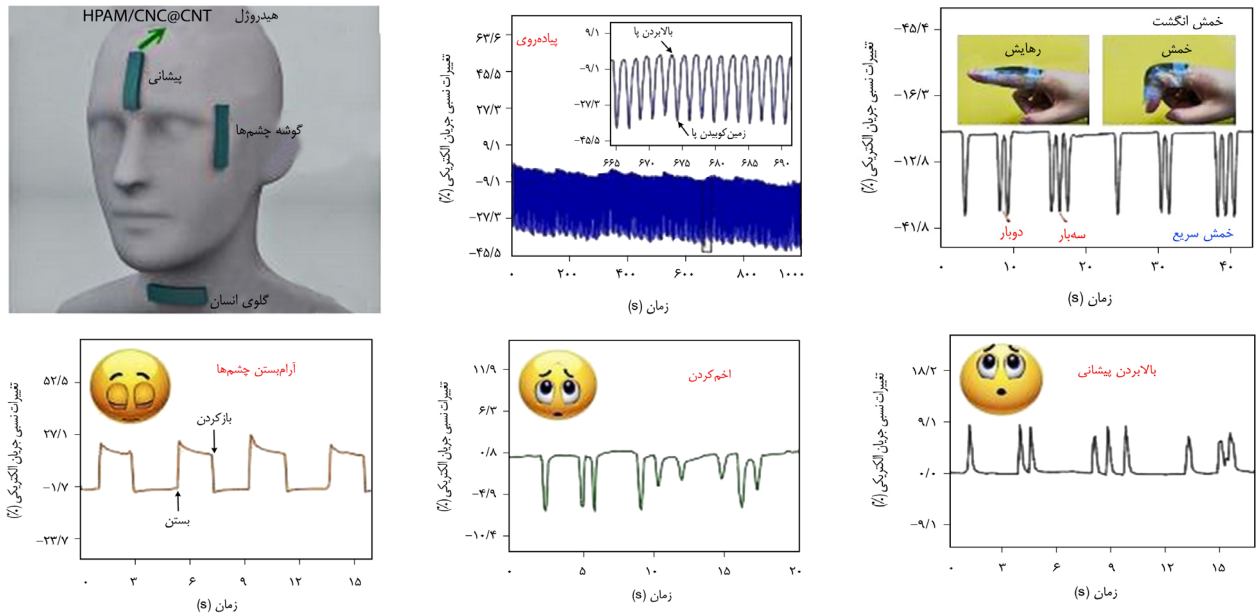
شکل ۲- ارزیابی عملکرد هیدروژل پلی‌وینیل الکل متشکل از کره‌های پلی‌آنیلین توخالی به‌عنوان حسگر فشاری [۱۷].

کالیبره‌کردن است.

در بسیاری از پژوهش‌های پیشین از اختلاط مستقیم عامل رسانای الکترون با ماتریس پلیمری هیدروژل، برای افزایش رسانایی الکتریکی حسگر حرکتی بهره گرفته‌اند [۲۰،۲۱]. به‌عنوان مثال،



شکل ۳- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰ µm از هیدروژل پلی(Am-*co*-Hema) حاوی پلی‌آنیلین: (الف) با غلظت کمتر از آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی و (ب) با غلظت معادل با آن (۰/۵٪ w/v) پیش از اعمال تنش و (پ) و (ت) همان نمونه‌ها پس از اعمال کرنش کششی ۱۰۰٪ [۱۸].



شکل ٤- پایش حرکات بدن به‌وسیله حسگر حرکتی هیدروژلی [٢٤].

در پژوهش Liao و همکاران [٢٠]، حسگر حرکتی زیست‌سازگار برپایه هیدروژل پلی‌وینیل الکل شامل پلی‌دوپامین (PDA) و نانولوله کربنی تک‌دیواره ساخته شد. پس از نصب حسگر حرکتی پوشیدنی ساخته‌شده روی بدن، پایش حرکات بازوها، فک‌ها، مچ دست، ضربان قلب و تنفس انجام گرفت. وجود پلی‌دوپامین در این هیدروژل، خودچسبی، زیست‌سازگاری و خاصیت خودترمیمی آن را بیش از پیش تقویت می‌کند. با این حال در این مطالعه، به‌دلیل خواص آب‌گریزی سطح نانولوله‌های کربنی، درصد زیادی از آن‌ها برای تشکیل کانال‌های رسانایی در هیدروژل به‌کار گرفته شده است.

برای ایجاد سازگاری مناسب در عامل رسانای الکترون با فضای آب‌دوست هیدروژل، روش‌های مختلف مانند هیبریدکردن با نانوذرات آب‌دوست [٢١] و اصلاح سطح [٢٢] می‌توانند کارساز باشند. در سال‌های اخیر، نانوبلورهای سلولوز با آب‌دوستی زیاد ناشی از گروه‌های هیدروکسیل و سولفات استر، ماهیت زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر، قیمت مناسب و مدول یانگ زیاد (١١٠-٢٢٠ GPa) به‌عنوان چارچوب مناسبی برای عامل رسانای الکترون به‌کاررفته در هیدروژل مطرح شده‌اند [٢٣]. به‌طور مثال، Yan و همکاران [٢١] از نانوبلور سلولوز به‌عنوان چارچوبی آب‌دوست برای پلی‌آنیلین با شکل رسانای الکتریکی نمک امرالدین و پراکندگی مناسب آن در محیط هیدروژل استفاده کردند. همچنین، از مولکول تانیک اسید مملو از گروه‌های آب‌دوست کتکول به‌عنوان اصلاح‌کننده سطحی نانوساختار ایجادشده برای افزایش پراکندگی در محیط هیدروژل و ایجاد خاصیت خودچسبی بهره گرفته شد. افزایش درصد نانوپرکننده رسانا در هیدروژل تا مقدار بهینه ٢٪ wt (آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی) کاهش شدید مقاومت ویژه تا ٠/٥ Ω.m و درنتیجه افزایش رسانندگی الکتریکی به‌دلیل قوت‌گرفتن پدیده تونل‌زنی را به‌همراه دارد. افزون بر این، روند تغییرات مقاومت ویژه نانوکامپوزیت هیدروژلی برحسب کرنش اعمالی، نشانگر حساسیت زیاد هیدروژل ساخته‌شده به کرنش (GF=٧/١ در کرنش‌های زیاد) در مقایسه با سامانه‌های اشاره‌شده در مقالات است.

به‌منظور کاهش درصد آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی گونه رسانا در ماتریس پلیمری، می‌توان از هیبریدی‌شدن نانوسلولوز با عوامل رسانای الکترون دارای نسبت منظر زیاد مانند نانولوله کربنی و گرافن بهره برد [٥،٢٤]. به‌عنوان مثال، Su و همکاران [٢٤] هیدروژل پلی‌آکریل آمید حاوی هیبرید نانوسلولوز-نانولوله کربنی مناسب برای پایش حرکات بدن و سایر کاربردهای مربوط به حسگر حرکتی را طراحی کردند (شکل ٤). مقدار آستانه شبکه‌شدگی الکتریکی برای هیبرید نانوسلولوز-نانولوله کربنی در این هیدروژل، ٠/٨٪ wt بوده که مقدار آن بسیار کمتر از مقدار عوامل رسانای درج‌شده در مقالات است. از مزایای درخور ملاحظه حسگر حرکتی ساخته‌شده، می‌توان به حد تشخیص کرنش تا ٠/٢٪ و GF=٧/٦٣ برای کرنش‌های زیاد (٢٠٠٠٪-١٥٠٠) اشاره کرد.

حسگرهای حرکتی هیدروژلی چقرمه

برای آنکه هیدروژل تهیه‌شده به‌منظور پایش دائمی حرکات بدن و سایر کاربردهای مرتبط با حسگر حرکتی، عملکرد مطلوبی داشته باشد، لازم است تا خواص مکانیکی مناسب مانند پایداری دینامیکی، چقرمگی، کشش‌پذیری، سرعت زیاد برگشت‌پذیری پیوندهای فیزیکی و خاصیت خودترمیمی نشان دهد. در این ارتباط، روش‌های مختلفی مانند واردکردن تقویت‌کننده‌های نانومتری در هیدروژل، تشکیل دو شبکه از زنجیرهای پلیمری درهم‌رونده و ایجاد پیوندهای فیزیکی فراوان میان زنجیرهای پلیمری در شبکه هیدروژل، می‌تواند کارساز باشد. در ادامه، پژوهش‌های اخیر در زمینه تقویت خواص مکانیکی هیدروژل بحث و بررسی می‌شوند.

نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

استفاده از نانوذرات به‌عنوان تقویت‌کننده هیدروژل در مراجع بسیار آمده است. زیرا، به‌دلیل سطح ویژه زیاد آن‌ها (نسبت سطح به حجم) با تشکیل پیوندهای شیمیایی (کووالانسی) و فیزیکی (هیدروژنی، آب‌گریز و الکتروستاتیک) با زنجیرهای پلیمری، می‌توانند تنش مکانیکی اعمال‌شده را کاهش دهند و از این راه به اتلاف مؤثر انرژی و چقرمگی منجر شوند. سطح ویژه زیاد، وجود گروه‌های عاملی فعال روی سطح، آب‌دوستی و مدول یانگ زیاد، از مهم‌ترین مؤلفه‌های یک تقویت‌کننده مناسب برای ماتریس هیدروژلی محسوب می‌شود. نسبت منظر نانوذره، یکی دیگر از خواص مورد توجه در تقویت نانوکامپوزیت‌های پلیمری است، به‌طوری که مقدار زیاد آن می‌تواند درصد آستانه شبکه‌شدگی مکانیکی نانوذره در کامپوزیت را کاهش دهد.

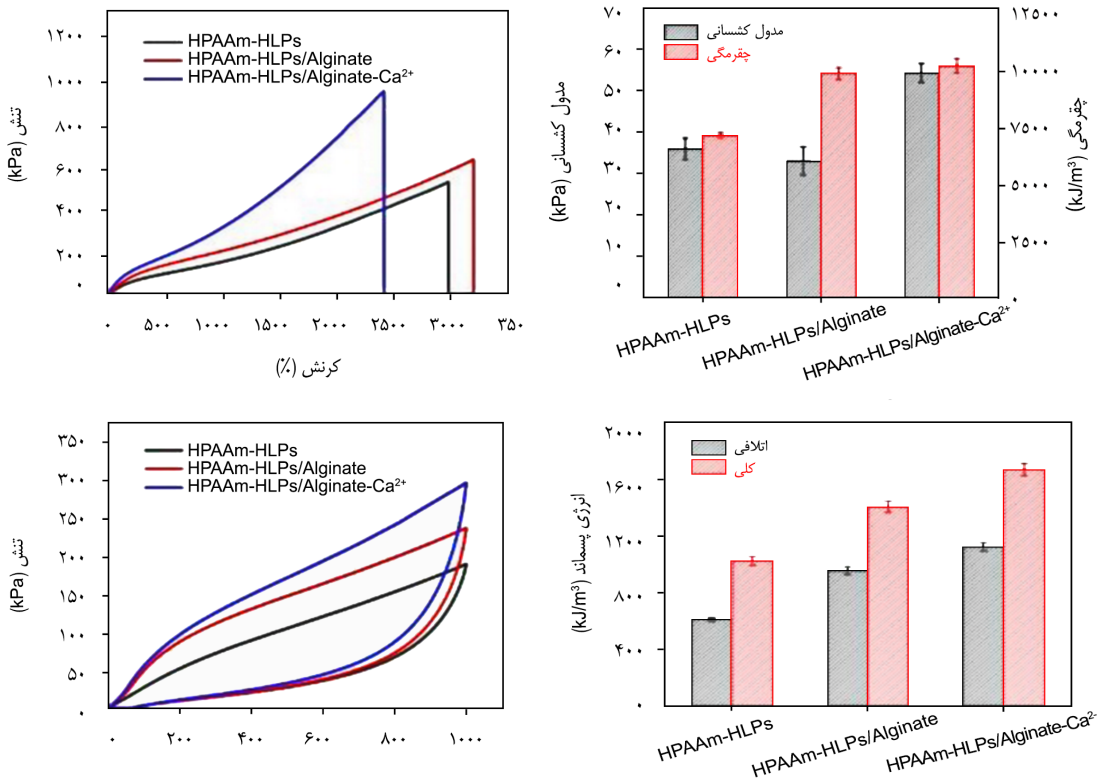
مواد کربنی مانند نانوگرافن اکسید، نانوسلولوز، نانوسیلیکا و نانورس از جمله نانوذرات پرکاربردی هستند که به‌دلیل سطح فعال شیمیایی و نسبت منظر زیاد، در مقالات بسیاری به‌عنوان تقویت‌کننده چقرمه‌ساز در هیدروژل‌ها استفاده شده‌اند [۲۵،۲۶]. با وجود این، با هدف خاصیت هم‌افزایی در نانوساختار، استفاده از هیبریدی‌شدن نانومواد در هیدروژل نیز در مراجع مشاهده می‌شود. Liu و همکاران [۲۵] با به‌کاربردن نانوبلورهای سلولوز در هیدروژل ساخته‌شده از پلی‌وینیل الکل و پلی‌وینیل پیرولیدون، حسگر حرکتی پوشیدنی چقرمه طراحی کردند. پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل نانوبلور سلولوز و زنجیرهای پلیمری در کنار پیوند کوئوردیناسیونی بین یون‌های آهن و گروه‌های عاملی نانوبلور سلولوز، از دلایل وجود چقرمگی شکست زیاد نانوکامپوزیت هیدروژلی تا مقدار زیاد $9\ MJ/m^3$، خاصیت خودترمیمی پس از $5\ min$ تماس‌دادن سطوح برش خورده و خودبرگشت‌پذیری پس از $30\ min$ رهایش از اعمال تنش است. در این پژوهش، مهاجرت یون‌های آهن و کلر در فضای متخلخل هیدروژل، عامل رسانش الکتریکی و تشخیص کرنش ناشی از اعمال تنش است.

در پژوهش مشابهی، Zhong و همکاران [۲۷]، حسگر حرکتی هیدروژلی چقرمه ($11/91\ MJ/m^3$) و خودترمیم را با به‌کاربردن نانوگرافن اکسید به‌عنوان عامل رسانای الکتریکی و تقویت‌کننده خواص مکانیکی در پلی‌آکریلیک اسید طراحی کردند. چنین خواص مکانیکی مطلوب به پیوند هیدروژنی میان گروه‌های اکسیژن‌دار نانوگرافن اکسید و گروه کربوکسیلیک اسید پلی‌آکریلیک اسید و پیوند کوئوردیناسیونی ایجادشده به‌وسیله یون آهن مربوط می‌شود. Xia و همکاران [۲۸]، هیدروژلی برپایه کوپلیمر پلی(آکریل‌آمید–*co*–لوریل متاکریلات (LMA) پلی(Am-*co*-LMA)) را به‌وسیله سیلیکای اصلاح‌شده با پلی‌بوتیل آکریلات تقویت کردند. چقرمگی درخور ملاحظه ($7\ MJ/m^3$)، رفتار خودبرگشت‌پذیری و ضدخستگی طی چرخه‌های مکرر از هیدروژل تهیه‌شده حسگر حرکتی مناسب برای پایش حرکات بدن ساخته است (شکل ۵). یون‌های آزاد (مانند هیدروکسیل و پروتون) موجود در فضای آبی هیدروژل موجب رسانندگی یونی هیدروژل شده است.

هیدروژل‌های با شبکه درهم‌نفوذی

شبکه‌های درهم‌نفوذی (IPN) از دو زنجیر پلیمری درهم‌رونده تشکیل می‌شوند، به‌طوری که، بین یا درون این زنجیرها، برهم‌کنش‌های فیزیکی برقرار است. در این شبکه، زنجیر پلیمری اول از اتصال عرضی متراکم برخوردار است و به‌دلیل وجود پیوندهای فیزیکی در آن، اتلاف مقدار زیادی از انرژی ناشی از اعمال تنش به هیدروژل انجام می‌گیرد. در حالی که زنجیر پلیمری دوم، خاصیت کشسان دارد و به‌دلیل پایداری در برابر اعمال تنش، قابلیت کشش هیدروژل و مقاومت آن به شکست ارتقا می‌یابد و ساختار کلی هیدروژل حفظ می‌شود. بنابراین، وجود شبکه درهم‌نفوذی در هیدروژل، انعطاف‌پذیری و چقرمگی را به‌طور هم‌زمان فراهم می‌کند [۲۹].

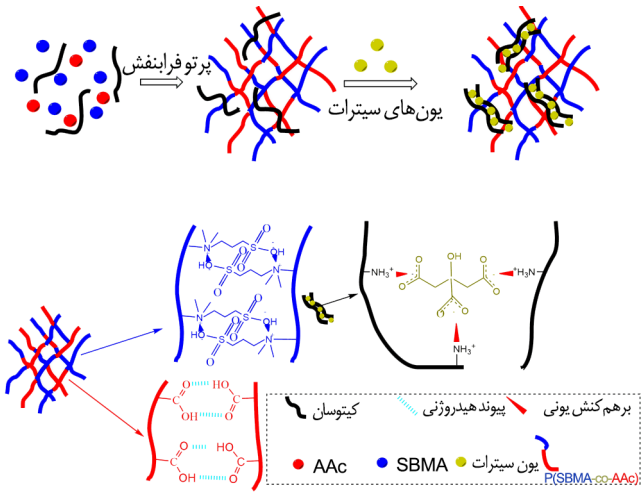
در پژوهش Xia و همکاران [۲۸]، وجود کمپلکس آلژینات–یون کلسیم، در شبکه هیدروژلی پلی‌آکریل‌آمید به‌صورت شبکه‌های درهم‌نفوذی، افزون بر افزایش رسانندگی الکتریکی هیدروژل، چقرمگی آن را تا مقدار $10\ MJ/m^3$ تقویت کرده است. Zhang و همکاران [۳۰]، حسگر حرکتی پوشیدنی چقرمه، ضدخستگی



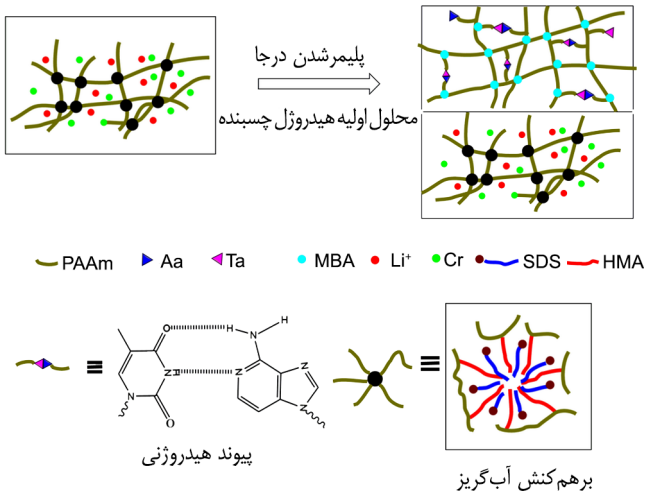
شکل ۵- رفتار چقرمه هیدروژل پلی(Am-*co*-LMA) تقویت‌شده با سیلیکای آب‌گریز [۲۸].

(بیش از ٪۹۰ بازدهی خواص مکانیکی پس از ۱۰ cycle مداوم) و انعطاف‌پذیر را بر مبنای هیدروژل با شبکه دوتایی برپایه پلی(سولفوبتائین متاکریلات-*co*-آکریلیک اسید/کیتوسان-سیترات (پلی(CS-Cit/(SBMA-*co*-AA) تهیه کردند. در این هیدروژل، پیوند کوئوردیناسیونی یونی میان گروه‌های کاتیونی آمونیوم مولکول کیتوسان و آنیون سیترات در شبکه اول هیدروژل همراه با پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک بین زنجیرهای پلیمری موجود در شبکه دوم به اتلاف انرژی در هیدروژل و چقرمگی آن کمک می‌کند. در حالی که انعطاف‌پذیری و کشسانی کوپلیمر SBMA-*co*-AA مربوط به شبکه دوم به مقاومت تسلیم زیاد هیدروژل منجر می‌شود (شکل ٦).

در پژوهشی دیگر Duan و همکاران [۳۱]، هیدروژل کشش‌پذیر و چقرمه‌ای برپایه شبکه دوتایی از زنجیرهای پلیمری رسانای الکتریکی پلی‌آنیلین و پلی‌آکریل‌آمید تقویت‌شده با میکروکره‌های متورم کیتوسان طراحی کردند. در این سامانه، ابتدا زنجیر انعطاف‌پذیر پلی‌آکریل‌آمید در نانوالیاف متورم‌شده کیتوسان نفوذ می‌کند. از سوی دیگر، پلی‌آنیلین احاطه‌شده با اتصال‌دهنده فیتیک اسید، شبکه دوم را تشکیل می‌دهد. پیوند الکتروستاتیک و هیدروژنی میان مولکول‌های کیتوسان و زنجیر پلی‌آنیلین و درون آن‌ها، به‌واسطه مولکول مملو از گروه‌های هیدروکسیل فیتیک اسید به افزایش چقرمگی شبکه پلی‌آکریل‌آمید از مقدار ناچیز ۰/۱ MJ/m^3 تا مقدار درخور توجه ٦/۸ MJ/m^3 منجر می‌شود. در ضمن، هیدروژل ساخته‌شده دارای پایداری دینامیکی مناسب (برگشت‌پذیری مکانیکی با سرعت زیاد طی ۵۰۰۰ cycle) ۱-۰ kPa است که آن را برای کاربردهای مرتبط با حسگر حرکتی،



شکل ٦- تشکیل شبکه درهم‌رونده در هیدروژل پلی (SBMA-*co*-AA)/CS-Cit [۳۰].



شکل ۷- افزایش چقرمگی در هیدروژل پلی(آکریل‌آمید-*co*-هگزادسیل متاکریلات) با ایجاد اتصالات آب‌گریز در میسل [۱۱].

مانند پایش حرکات بدن، مناسب می‌سازد. وجود کانال‌های رسانایی ناشی از زنجیر پلی‌آنیلین در کنار مهاجرت یون‌های آزاد، رسانندگی الکتریکی مناسبی را برای هیدروژل فراهم می‌کند. در ضمن در این هیدروژل، اثر جدایش و تونل‌زنی دو عامل کنترل‌کننده سازوکار تشخیص کرنش ناشی از اعمال تنش هستند.

ایجاد اتصالات فیزیکی بسیار میان زنجیرهای پلیمری

پیوندهای برگشت‌پذیر فیزیکی مانند پیوندهای آب‌گریز و گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری، می‌توانند منشأ اتلاف مؤثر انرژی و چقرمگی هیدروژل شود. مطابق گزارش مراجع، اتصالات آب‌گریز به‌وجودآمده در میسل ناشی از پلیمرشدن امولسیونی، مواضع مناسبی برای اتلاف انرژی هستند و هیدروژل‌هایی با چقرمگی و استحکام زیاد، مناسب برای کاربرد حسگر حرکتی ایجاد می‌کنند. پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک در کنار پیوند برگشت‌پذیر شیمیایی مانند پیوندهای ایمیدی، دی‌سولفیدی و ایمینی باز شیف بین زنجیرهای پلیمری، می‌توانند به افزایش مدول اتلافی هیدروژل، افزایش چقرمگی و خاصیت خودترمیمی منجر شوند.

Zhang و همکاران [۱۱]، حسگر حرکتی هیدروژلی پوشیدنی چقرمه (تا ۱/۵ MJ/m^3) و خودچسبی را طراحی کردند. در این هیدروژل، پلی(آکریل‌آمید-*co*-هگزادسیل متاکریلات) (پلی(HMA-*co*-Am)) از طریق دم آب‌گریز آن (زنجیر HMA) در میسل ایجادشده به‌وسیله مواد سطح‌فعال، پیوند آب‌گریز ایجاد می‌کند که به ایجاد استحکام زیاد در هیدروژل منجر می‌شود. درواقع در این نوع سامانه‌ها، پیوندهای میسلی جایگزین اتصالات شیمیایی ایجادشده به‌وسیله اتصال‌دهنده‌های شیمیایی متداول شده است (شکل ۷). Wang و همکاران [۳۲]، از زنجیرهای کوپلیمر Hema-*co*-SBMA برای ساخت شبکه هیدروژل چقرمه با قابلیت خودترمیمی، خودچسبی و گذردهی نوری زیاد، مناسب برای تشخیص حرکات بدن، بهره بردند. پیوند الکتروستاتیک میان گروه‌های کاتیونی یک زنجیر زوج یون با گروه‌های آنیونی زنجیر دیگر، در کنار تقویت‌کنندگی حاصل از نانوصفحات رس از عوامل چقرمگی زیاد این هیدروژل تا مقدار ۲/۸ MJ/m^3 محسوب می‌شود. مهاجرت یون‌های آزاد از یک سو به سوی دیگر در فضای متخلخل این هیدروژل، رسانندگی الکتریکی مناسبی به این هیدروژل اعطا کرده است. در پژوهشی دیگر، پورجوادی و همکاران [۹]، هیدروژل خودترمیم، چقرمه و کشش‌پذیر متشکل از پلی‌آکریل‌آمید، سدیم آلژینات (عامل افزایش رسانایی الکتریکی هیدروژل) و اتیلن دی‌آمید اصلاح‌شده با استعداد استفاده در زمینه‌های پزشکی و زخم‌پوش‌ها تهیه کردند. با افزایش درصد سدیم آلژینات اکسیدشده در هیدروژل تا ۰/۹٪ wt افزایش می‌یابد که بیانگر چقرمگی هیدروژل است. گروه آمین موجود در اتیلن دی‌آمید اصلاح‌شده به‌وسیله گلیسیدیل متاکریلات می‌تواند با گروه آلدهید حاضر در مولکول سدیم آلژینات اکسیدشده پیوند ایمینی برقرار کند. وجود چنین پیوندهایی در کنار پیوند فیزیکی هیدروژنی بین این دو زنجیر پلیمری، عامل ایجاد چقرمگی زیاد هیدروژل است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، آخرین پژوهش‌ها در زمینه طراحی و ساخت حسگرهای حرکتی هیدروژلی مرور شد. با توجه به وجود درصد زیاد آب و فضای متخلخل در هیدروژل‌ها، این مواد به‌طور ذاتی، رسانندگی الکتریکی درخور ملاحظه (ناشی از مهاجرت یون‌ها در فضای هیدروژل) و انعطاف‌پذیری زیادی نشان می‌دهند. اما با وجود این، برای ساخت یک هیدروژل به‌عنوان حسگر حرکتی، داشتن خواصی همچون رسانندگی الکتریکی کافی، خواص مکانیکی مناسب و ضریب حساسیت به کرنش زیاد، ضروری به‌نظر می‌رسد. در همین ارتباط، روش‌های مختلف مانند افزایش فضای متخلخل هیدروژل، واردکردن یون‌های آزاد و ایجاد کانال‌های رسانش ناشی از نانوپرکننده‌های رسانای الکتریکی می‌تواند رسانندگی الکتریکی و ضریب حساسیت به کرنش را در هیدروژل‌ها برای کاربرد به‌منظور

حسگر حرکتی، ارتقا دهد. افزون بر موارد گفته‌شده، لازم است تا خواص مکانیکی مناسب مانند استحکام زیاد، قابلیت کشش فراوان، چقرمگی درخور توجه و پایداری دینامیکی در هیدروژل ایجاد شود تا استفاده مداوم و چرخه‌ای آن برای پایش بالینی حرکات بدن محقق شود. بدین منظور، می‌توان ایجاد شبکه‌های درهم‌رونده در هیدروژل، برقراری اتصالات فیزیکی فراوان میان زنجیرهای پلیمری و تشکیل نانوکامپوزیت پلیمری را در دستور کار قرار داد. در ضمن، برای رسیدن به حسگر حرکتی هیدروژلی ایده‌آل، ایجاد خواص جانبی مانند زیست‌سازگاری، خاصیت خودترمیمی، خودچسبی و قابلیت گذردهی نور پیشنهاد می‌شود.

مراجع

1. Yuan H., Lei T., Qin Y., and Yang R., Flexible Electronic Skins Based on Piezoelectric Nanogenerators and Piezotronics, *Nano Energy*, **59**, 84-90, 2019.
2. Zhou Y., He B., Yan Z., Shang Y., Wang Q., and Wang Z., Touch Locating and Stretch Sensing Studies of Conductive Hydrogels with Applications to Soft Robots, *Sensors*, **18**, 569, 2018.
3. Tang L., Wu S., Qu J., Gong L., and Tang J., A Review of Conductive Hydrogel Used in Flexible Strain Sensor, *Materials*, **13**, 3947, 2020.
4. Boland C.S., Khan U., Backes C., O'Neill A., McCauley J., Duane S., Shanker R. et al., Sensitive, High-strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites, *ACS Nano*, **8**, 8819-8830, 2014.
5. Zheng C., Lu K., Lu Y., Zhu S., Yue Y., Xu X., Mei C. et al., A Stretchable, Self-healing Conductive Hydrogels Based on Nanocellulose Supported Graphene Towards Wearable Monitoring of Human Motion, *Carbohydr. Polym.*, **250**, 116905, 2020.
6. Rong Q., Lei W., and Liu M., Conductive Hydrogels as Smart Materials for Flexible Electronic Devices, *Chem. Eur. J.*, **24**, 16930-16943, 2018.
7. Cai G., Wang J., Qian K., Chen J., Li S., and Lee P.S., Extremely Stretchable Strain Sensors Based on Conductive Self-healing Dynamic Cross-links Hydrogels for Human-Motion Detection, *Adv. Sci.*, **4**, 1600190, 2017.
8. Lee C.J., Wu H., Hu Y., Young M., Wang H., Lynch D., Xu F. et al., Ionic Conductivity of Polyelectrolyte Hydrogels, *ACS. Appl. Matter. Int.*, **10**, 5845-5852, 2018.
9. Pourjavadi A., Tavakolizadeh M., Hosseini S.H., Rabiee N., and Bagherzadeh M., Highly Stretchable, Self-adhesive, and Self-healable Double Network Hydrogel Based on Alginate/Polyacrylamide with Tunable Mechanical Properties, *J. Polym. Sci.*, **58**, 2062-2073, 2020.
10. Hou J., Liu M., Zhang H., Song Y., Jiang X., Yu A., Jiang L., and Su B., Healable Green Hydrogen Bonded Networks for Circuit Repair, Wearable Sensor and Flexible Electronic Devices, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13138-13144, 2017.
11. Zhang Q., Liu X., Duan L., and Gao G., Ultra-Stretchable Wearable Strain Sensors Based on Skin-Inspired Adhesive, Tough and Conductive Hydrogels, *Chem. Eng. J.*, **365**, 10-19, 2019.
12. Zhou Y., Wan C., Yang Y., Yang H., Wang S., Dai Z., Ji K. et al., Highly Stretchable, Elastic, and Ionic Conductive Hydrogel for Artificial Soft Electronics, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1806220, 2019.
13. Zhang K., Cai L., and Chen G., Highly Stretchable Ionic Conducting Hydrogels for Strain/Tactile Sensors, *Polymer*, **167**, 154-158, 2019.
14. Wang S., Guo G., Lu X., Ji S., Tan G., and Gao L., Facile Soaking Strategy Toward Simultaneously Enhanced Conductivity and Toughness of Self-healing Composite Hydrogels Through Constructing Multiple Noncovalent Interactions, *ACS. Appl. Mater. Int.*, **10**, 19133-19142, 2018.
15. Han L., Lu X., Wang M., Gan D., Deng W., Wang K., Fang L. et al., A Mussel-Inspired Conductive, Self-adhesive, and Self-healable Tough Hydrogel as Cell Stimulators and Implantable Bioelectronics, *Small*, **13**, 1601916, 2017.
16. Pan L., Chortos A., Yu G., Wang Y., Isaacson S., Allen, R., Shi Y. et al., An Ultra-sensitive Resistive Pressure Sensor Based on Hollow-Sphere Microstructure Induced Elasticity in Conducting Polymer Film, *Nat. Commun.*, **5**, 1-8, 2014.
17. Zhou H., Wang Z., Zhao W., Tong X., Jin X., Zhang X., Yu Y. et al., Robust and Sensitive Pressure/Strain Sensors from Solution Processable Composite Hydrogels Enhanced by Hollow-structured Conducting Polymers, *Chem. Eng. J.*, **403**, 126307, 2021.
18. Wang Z., Chen J., Cong Y., Zhang H., Xu T., Nie L., and Fu J., Ultrastretchable Strain Sensors and Arrays with High Sensitivity and Linearity Based on Super Tough Conductive Hydrogels, *Chem. Mater.*, **30**, 8062-8069, 2018.
19. Wang T., Zhang Y., Liu Q., Cheng W., Wang X., Pan L., Xu B. et al., A Self-healable, Highly Stretchable, and Solution Processable Conductive Polymer Composite for Ultrasen-

sitive Strain and Pressure Sensing, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1705551, 2018.

20. Liao M., Wan P., Wen J., Gong M., Wu X., Wang Y., Shi R., and Zhang L., Wearable, Healable, and Adhesive Epidermal Sensors Assembled from Mussel-Inspired Conductive Hybrid Hydrogel Framework, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703852, 2017.
21. Yan Q., Zhou M., and Fu H., Study on Mussel-Inspired Tough TA/PANI@CNCs Nanocomposite Hydrogels with Superior Self-healing and Self-adhesive Properties for Strain Sensors, *Compos. Part B: Eng.*, **201**, 108356, 2020.
22. Chen Y., Zhu J., Yu H.Y., and Li Y., Fabricating Robust Soft-Hard Network of Self-Healable Polyvinyl Alcohol Composite Films with Functionalized Cellulose Nanocrystals, *Compos. Sci. Technol.*, **194**, 108165, 2020.
23. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E.P., Habibi Y., and Adhikari B., Surface Modifications of Nanocellulose: From Synthesis to High-Performance Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 101418, 2021.
24. Su G., Cao J., Zhang X., Zhang Y., Yin S., Jia L., Guo Q. et al., Human-Tissue-Inspired Anti-Fatigue-Fracture Hydrogel for a Sensitive Wide-Range Human–Machine Interface, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 2074-2082, 2020.
25. Liu Y.J., Cao W.T., Ma M.G., and Wan P., Ultrasensitive Wearable Soft Strain Sensors of Conductive, Self-healing, and Elastic Hydrogels with Synergistic "Soft and Hard" Hybrid Networks, *ACS Appl. Mater. Int.*, **9**, 25559-25570, 2017.
26. Feng K., Hung G.Y., Yang X., and Liu M., High-Strength and Physical Cross-linked Nanocomposite Hydrogel with Clay Nanotubes for Strain Sensor and Dye Adsorption Application, *Compos. Sci. Technol.*, **181**, 107701, 2019.
27. Zhong M., Liu Y.T., and Xie X.M., Self-healable, Super Tough Graphene Oxide–Poly(acrylic acid) Nanocomposite Hydrogels Facilitated by Dual Cross-linking Effects Through Dynamic Ionic Interactions, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 4001-4008, 2015.
28. Xia S., Song S., and Gao G., Robust and Flexible Strain Sensors Based on Dual Physically Cross-linked Double Network Hydrogels for Monitoring Human-Motion, *Chem. Eng. J.*, **354**, 817-824, 2018.
29. Wang Z., Cong Y., and Fu J., Stretchable and Tough Conductive Hydrogels for Flexible Pressure and Strain Sensors, *J. Mater. Chem. B*, **8**, 3437-3459, 2020.
30. Zhang J., Chen L., Shen B., Wang Y., Peng P., Tang F., and Feng J., Highly Transparent, Self-healing, Injectable and Self-adhesive Chitosan/Polyzwitterion-Based Double Network Hydrogel for Potential 3D Printing Wearable Strain Sensor, *Mat. Sci. Eng. C*, **117**, 111298, 2020.
31. Duan J., Liang X., Guo J., Zhu K., and Zhang L., Ultra-stretchable and Force-Sensitive Hydrogels Reinforced with Chitosan Microspheres Embedded in Polymer Networks, *Adv. Mater*, **28**, 8037-8044, 2016.
32. Wang L., Gao G., Zhou Y., Xu T., Chen J., Wang R., Zhang R. et al., Tough, Adhesive, Self-healable, and Transparent Ionically Conductive Zwitterionic Nanocomposite Hydrogels as Skin Strain Sensors, *ACS. Appl. Mater. Int.*, **11**, 3506-3515, 2018.