

· 研究论文 ·

聚氧化乙烯/聚丙烯酸多孔纤维膜的静电纺丝制备及其传感功能

杨发洪 陈涛* 李林 赵海利

(昆明理工大学化学工程学院 昆明 650504)

摘要 聚丙烯酸(PAA)和聚氧化乙烯(PEO)在溶剂中易络合是限制PEO/PAA静电纺丝薄膜制备的重要原因. 本研究以体积比7:3的*N,N*-二甲基甲酰胺和丙酮作为溶剂, 以静电纺丝工艺制备了PEO/PAA多孔纤维膜, 发现纺丝溶液中聚合物质量分数和PEO与PAA的质量比对多孔纤维膜的结构和性能具有重要影响. 在聚合物质量分数为6 wt%时, PEO/PAA多孔纤维膜的纤维形貌最优, 且当PEO与PAA的质量比为5:1时, 薄膜具备形状记忆功能, 在40%拉伸变形后的薄膜经60 °C加热处理即可恢复, 同时, 薄膜也表现出良好的湿度响应行为, 当薄膜放置在未戴手套的手掌时, 会沿远离手掌方向迅速变形. 此外, 当质量比为1:1时, 薄膜的力学性能最优, 断裂伸长率高达882%. 将液态金属刮涂在薄膜表面后制备的电容式可穿戴传感器, 具有良好的弹性恢复能力和宽应变响应性, 在100%应变下的2000次循环测试中的传感性能稳定可靠, 并可响应手指弯曲、摆腕、吞咽、咀嚼等动作. 本研究为柔性PEO/PAA多孔纤维膜的制备及传感功能化提供了简易的制备方案.

关键词 静电纺丝; 传感器; 湿度响应; 形状记忆

引用: 杨发洪, 陈涛, 李林, 赵海利. 聚氧化乙烯/聚丙烯酸多孔纤维膜的静电纺丝制备及其传感功能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26055.

Citation: Yang, F. H.; Chen, T.; Li, L.; Zhao, H. L. Facile preparation of electrospun poly(ethylene oxide)/poly(acrylic acid) porous fibrous membranes and their sensing functionality study. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26055.

可穿戴应变传感器凭借可将机械变化转变为可被识别的电信号的特性, 在医疗监测^[1]、电子皮肤^[2]、人体运动检测^[3]和智能机器人^[4]等领域有着较大的发展潜力. 目前的大多数柔性可穿戴传感器的制备策略主要通过弹性体与导电填料相结合的方式制备^[5-7]. 然而, 大部分导电填料, 如碳纳米管^[8]、石墨烯^[9]、MXene^[10]和银纳米线^[11]等通常并不具备连续变形的能力, 在长期使用过程中会与聚合物发生相分离, 导致其传感性能下降. 因此, 开发稳定且高灵敏度的可穿戴传感器仍具有一定挑战性.

静电纺丝多孔纤维膜具有表面积高、孔隙多、三维结构可控等优点, 已在可穿戴应变传感器领域得到广泛的应用和研究^[12-14]. 高比表面积和较大孔隙率赋予了多孔纤维膜负载导电填料的可行性, 易于实现多孔纤维膜的导电和传感功能化^[15]. 同时, 通过调节静电纺丝的参数, 可以控制纤维的排列方式和孔隙结构, 改善多孔纤维膜在大变形下的应力分布, 提升抵抗弯曲、拉伸和疲劳的能力, 在应变传感器领域具有较大的应用前景^[12,14].

基于镓的液态金属具有较好的导电性、导热

2026-04-10收稿, 2026-05-25录用, 网络出版.

基金项目: 云南省基础研究计划(项目号 202501AT0700306)和2024年度云南省高校服务重点产业科技项目(项目号 FWCYQYCT2024007).

* 通信联系人, E-mail: chentaokm@kust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26055; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7635

性、流动性和良好的生物相容性,在大变形中依然能保持稳定的导电性,备受研究人员青睐^[16,17].聚丙烯酸(PAA)的分子链上富含大量羧基,可与液态金属产生较强的界面相互作用,改善液态金属与PAA聚合物的界面接触情况,实现液态金属在PAA聚合物表面的牢固黏附^[18,19].此外,PAA聚合物分子链上的羧基还能与聚氧化乙烯(PEO)分子链上的醚基相互作用形成氢键^[20-22].作为分子间的动态非共价作用,氢键能在外界的刺激下发生可逆断裂与重组,进而赋予PEO/PAA复合材料具有动态响应的能力^[23].目前,已有许多研究报了PAA与PEO之间的动态氢键可赋予复合材料优异弹性的特点,且证明了基于静电纺丝技术的PEO/PAA多孔纤维膜在生物材料、能源、智能穿戴等方面具有广阔的应用潜力^[24-26].但是,由于PAA与PEO混合后容易通过氢键作用络合,虽然可通过NaOH对PEO和PAA之间的氢键抑制,再借助酸浴复合的方式,实现PEO/PAA弹性纤维的静电纺丝纤维的制备,但是工艺较为复杂^[27-29].

本研究以体积比7:3的*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮(AC)作为静电纺丝溶剂,有效解决了PAA和PEO在常规溶剂中易络合的缺点,省去了使用NaOH与“酸浴”的处理过程,结合调控静电纺丝工艺、纺丝溶液中聚合物浓度和PAA与PEO的质量比调整,成功制备了具有不同性能的PEO/PAA多孔纤维膜.其中,PEO/PAA多孔纤维膜的纤维形貌随纺丝溶液中聚合物浓度的增大先改善然后劣化,而PEO与PAA的质量比不仅影响纤维质量,还对多孔纤维膜的最终性能具有决定性的影响.当PEO与PAA的质量比为1:1时,PAA富含丰富的羧基,能够牢固的吸附刮涂在PEO/PAA多孔纤维膜表面的液态金属,制备的电容式可穿戴传感器能够快速检测到特定的人体动作.当PEO与PAA的质量比为5:1时,具有良好的形状记忆和湿度响应功能.本研究中开发的PEO/PAA多孔纤维膜在智能电子、智能纺织及人与环境交互领域具有巨大的应用潜力.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

液态金属EGlan(质量分数Ga:75.5%,In:24.5%)采购自中国亿新金属材料有限公司.聚氧

化乙烯(PEO, $M_w=6.0 \times 10^5$ g/mol)购自上海阿拉丁生物化工科技有限公司.聚丙烯酸(PAA, $M_w=4.5 \times 10^5$ g/mol)购自上海阿拉丁生物化工科技有限公司.*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,99.9%)和丙酮(AC,99.9%)购于国药集团化学试剂有限公司.所有试剂均在未进行纯化处理的条件下使用.

1.2 PEO/PAA多孔纤维膜的静电纺丝制备

将PAA和PEO粉末按照相同的质量比(PEO:PAA=1:1)溶解在DMF/AC混合溶剂中,其中DMF与AC体积比为7:3.置于60°C的水浴中搅拌6h,直到PEO和PAA完全溶解,分别配制聚合物质量分数为4 wt%、5 wt%、6 wt%、7 wt%、8 wt%的纺丝溶液.此外,在保持聚合物质量分数为6 wt%的条件下,再配置4种PEO与PAA的质量比为5:1、4:2、2:4和1:5的纺丝溶液.为方便讨论,将不同质量比(5:1、4:2、1:1、2:4、1:5)的薄膜分别记为PEO/PAA-5、PEO/PAA-4、PEO/PAA-3、PEO/PAA-2、PEO/PAA-1.运用静电纺丝设备制备纤维膜,注射器内的纺丝溶液为20 mL,流量为1.5 mL/h,采用18号针头,圆筒收集器转速为200 r/min,采用离型硅油纸收集,针头到圆筒表面的间距为20 cm,电压为20 kV.

1.3 柔性传感器制备

将制备好的PEO/PAA-3多孔纤维膜裁剪为长3 cm × 宽1 cm的样品,在薄膜表面刮涂液态金属.然后将0.5 mL Ecoflex A液和0.5 mL的B液按1:1的体积比混合,在室温下磁力搅拌10 min,混合均匀后置于80 °C的环境中固化10 h后,将Ecoflex和刮涂液态金属的PEO/PAA纤维膜分别对齐贴在Ecoflex两侧,最后再通过Ecoflex进行封装,电容传感器结构如图1(f)所示.

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM)(德国ZEISS Sigma 300)和能量色散光谱(EDS)(德国ZEISS Sigma 300)分析样品的纤维结构和元素组成.傅里叶变换红外(FTIR)光谱(美国Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)用于分析样品中聚合物间的相互作用,分析范围为500~4000 cm^{-1} .通过万能试验机测量薄膜的力学性能,采用Tektronix DMM6500数字源表(泰克科技(中国)有限公司)测量刮涂液态金属的纤维膜的电容随应变的变化规律.导电纤维膜涂有液态金属侧与铜箔连接, Tektronix DMM6500数字源表的探针端与铜箔的

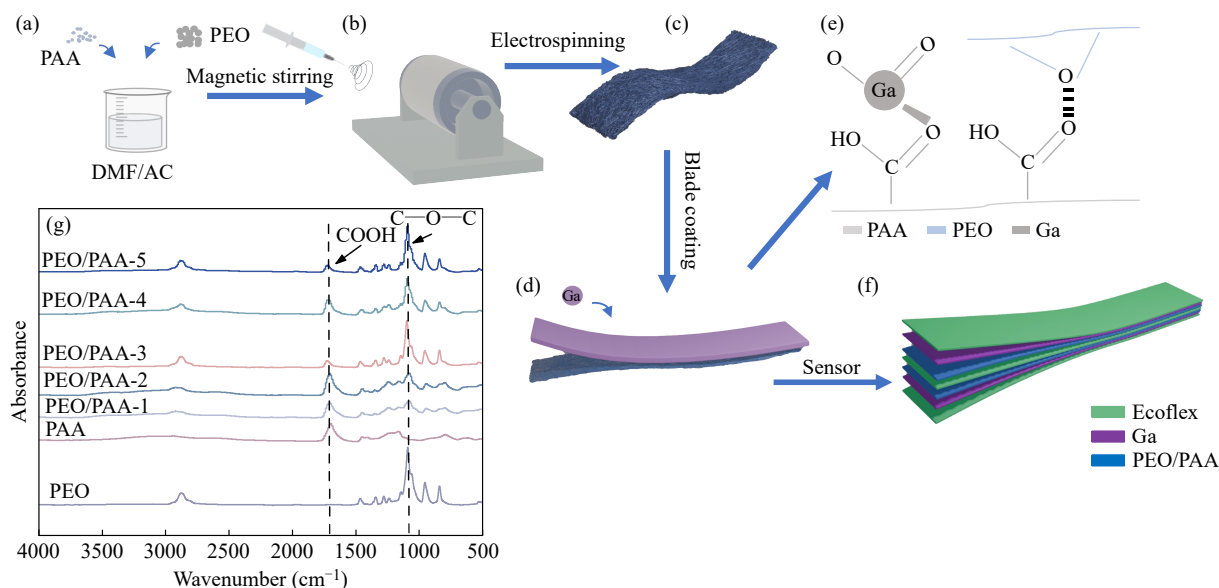


Fig. 1 (a–d) Fabrication process of the flexible capacitive sensor *via* electrohydrodynamic spinning integrated with liquid metal; (e) Interfacial interactions between the liquid metal and the PEO/PAA film; (f) Structural configuration of the sensor; (g) Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the PEO/PAA film.

2个引出端相连接. 采用示差扫描量热法(DSC, 德国NETZCH, 3500 Sirius)在惰性气体保护下对样品进行热循环测试, 温度区间为 $-60\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温与降温速度均为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 其中第一次升温用于消除材料热历史, 第二次升降温过程的实验数据用于实验分析.

2 结果与讨论

2.1 PEO/PAA 多孔纤维膜的化学结构

PEO/PAA 多孔纤维膜的静电纺丝制备过程如图1(a)所示. PEO和PAA被溶解到DMF和丙酮混合溶剂中后, 结合纺丝液中聚合物质量分数的调控, 可成功通过静电纺丝设备获得PEO/PAA多孔纤维膜. 图1(g)为傅里叶红外光谱(FTIR)测试结果, PEO/PAA复合薄膜均在 1716 cm^{-1} 附近表现出强烈峰值, 对应形成二聚体氢键的PAA分子中羧酸根的伸缩振动峰, 1077 cm^{-1} 附近的特征峰则对应PEO中的醚(C—O—C)的振动, 在PEO/PAA复合薄膜的红外光谱中观察到这2个吸收峰, 证明该薄膜由PAA和PEO组成^[30].

2.2 PEO/PAA膜的形貌分析

当PEO与PAA质量比为1:1、聚合物质量分数不同时, PEO/PAA多孔纤维膜表面的SEM观察结果如图2所示. 可以观察到, 随着聚合物质量分数的增加, 纤维聚并现象受到抑制, 黏块减少, 纤维质量得到改善.

聚合物质量分数为4 wt%时, 虽然可在图2(a)中观察到纤维结构, 但在图2(b)中虽然出现了显著的纤维聚并现象, 观察到大量的黏块, 但是已经有EDS纤维结构形成. 当聚合物质量分数为6 wt%时, 薄膜的纤维结构如图2(c)所示, 纤维直径均匀且未观察到黏块. 随着聚合物质量分数的增加, 再次观察到了黏块, 纤维质量变差.

当聚合物质量分数为6 wt%、PEO与PAA质量比不同时, PEO/PAA多孔纤维膜的SEM观察结果如图2(f)~2(i)所示. 当PAA的含量较低时, PEO/PAA-5和PEO/PAA-4内部出现了纤维聚并现象, 产生黏块. 这是因为PAA含量低的纺丝溶液较为粘稠, 流动性很差, 虽然也可在纺丝过程中观察到泰勒锥, 但是落到圆筒收集器上的PEO/PAA纤维会在溶剂未干时黏附聚并, 产生黏块. 随着PAA含量的增加, 纺丝溶液的黏度降低, 流动性改善, 薄膜的纤维质量得到提高.

因此, 当聚合物质量分数为6 wt%、PEO与PAA质量比为1:1时, 可通过静电纺丝技术获得纤维质量最优的PEO/PAA多孔纤维膜.

2.3 PEO/PAA膜刮涂液态金属后的形貌分析

图3(a)~3(e)展示了刮涂液态金属后的结构形态. 在PEO/PAA-1与PEO/PAA-2的截面SEM照片中可观察到纤维形态较差, 特别是PEO/PAA-2内部出现分层结构, 即仅在薄膜表面附近存在部分纤维, 而靠近收集器的部分不是纤维多孔结构.

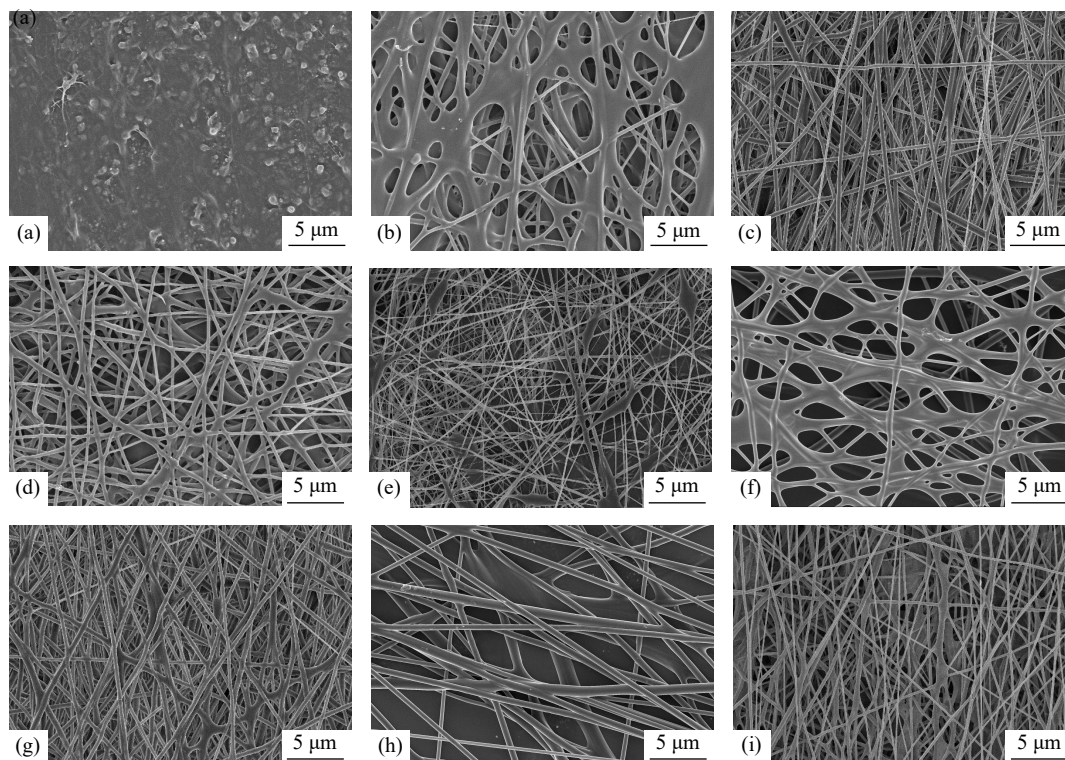


Fig. 2 Scanning electron microscopy (SEM) images of electrospun PEO/PAA fibers at different polymer mass fraction: (a) 4 wt%, (b) 5 wt%, (c) 6 wt%, (d) 7 wt%, and (e) 8 wt%; and at different PEO/PAA mass ratios: (f) PEO/PAA-5, (g) PEO/PAA-4, (h) PEO/PAA-2, and (i) PEO/PAA-1.

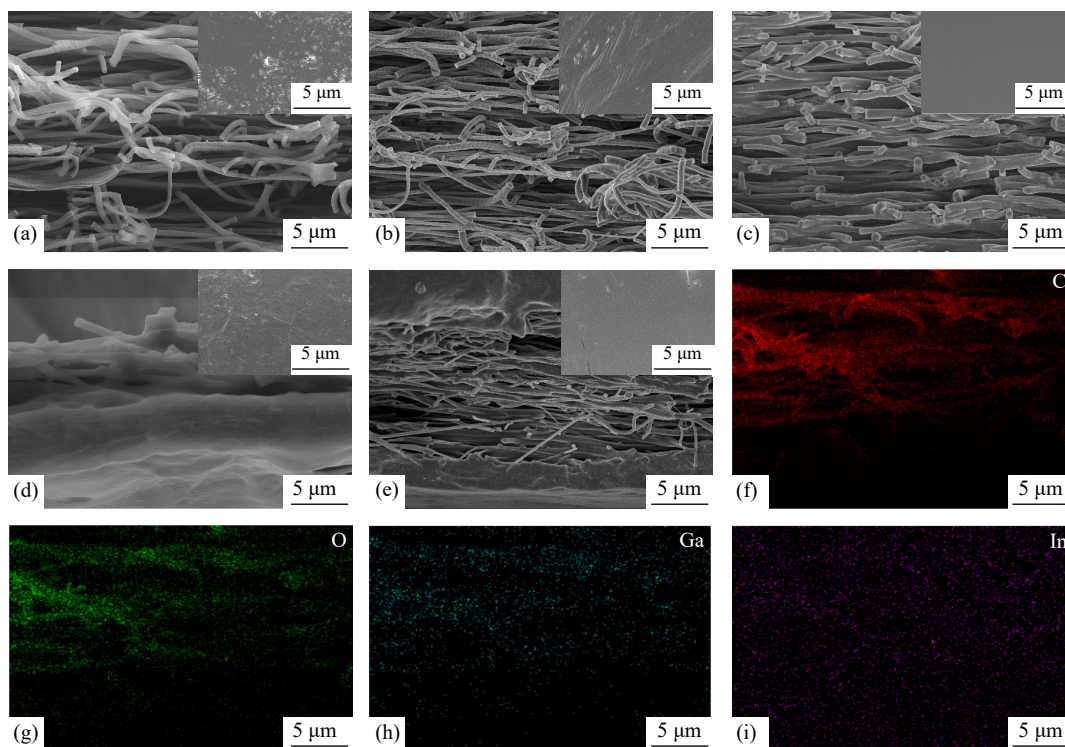


Fig. 3 Cross-sectional SEM images of electrospun fibers of (a) PEO/PAA-5, (b) PEO/PAA-4, (c) PEO/PAA-3, (d) PEO/PAA-2, and (e) PEO/PAA-1. Insets in the upper-right corner show the corresponding SEM images after surface coating with liquid metal. (f-i) Energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping images of PEO/PAA.

同时, 通过对样品截面的元素扫描结果(图3(f)~3(i))可以看出, 液态金属不仅仅是附着在薄膜表面, 而是透过表面孔隙渗透并黏附在薄膜内部的纤维表面. 另外, 刮涂了液态金属后, PEO/PAA-3的表面最为平整, 因为在薄膜表面SEM照片中未观察到明显的凸起或凹坑, 表明通过刮涂的方式可使液态金属能平整附着于PEO/PAA-3表面. 因为PEO/PAA-3内部存在适量的PAA, 而PAA分子链上富含羧基, 与液态金属形成配位作用, 强化界面接触^[31].

2.4 PEO/PAA膜的力学性能

图4(a)为PEO/PAA多孔纤维膜的应力-应变曲线, PEO与PAA的质量比为1:1, 聚合物质量分数分别为4 wt%、5 wt%、6 wt%、7 wt%和8 wt%. 可以看出, 随着聚合物质量分数的提高, 薄膜的断裂伸长率不断提高, 在质量分数为8 wt%时达到最大值1182%. 这是因为随着质量分数的提高, 纤维质量改善, 超过6 wt%后, 虽然薄膜内存在少量黏块, 但仍以纤维为主, 且如表1所示薄膜厚度也会随着质量分数的提高而增大, 虽然强度降低, 但是断裂伸长率增加. 而薄膜的拉伸强度随聚合物质量分数的增加先增强后减小, 在质量分数为6 wt%时达到最大值3.5 MPa, 这主要归因于PEO/PAA-3具有最好的纤维质量和适当的薄膜厚度.

图4(b)为聚合物质量分数为6 wt%、不同PAA含量薄膜的应力-应变曲线. 随着PAA含量的增大, 薄膜的断裂伸率先增大后减小. 对FTIR中的羧基区间进行分峰拟合, 如图4(c)所示, 纯的PAA中的羧基可以形成有序氢键和无序氢键, 同时羧基在未形成氢键时也会以游离状态存在. 对与PEO/PAA的复合薄膜而言, 在FTIR的羧基区间中, 羧基峰同样可分解为3个峰: 其中游离羧基既包括未形成氢键的羧基, 也包括参与醚、羧基氢键的羧基, 醚、羧基氢键的形成会使游离羧基对应的吸收强度增加. 同时, 醚、羧基氢键的形成还会使参与有序和无序氢键的羧基峰位向高波数方向移动. 这些峰位移动表明PAA羧基之间的氢键作用减弱^[32]. 如图4(d)~4(f)所示, 随着PAA含量的增加, 有序氢键的红外峰值呈现明显的先增大后减小的趋势, 而无序氢键与游离羧基的峰值基本无变化, 有序氢键的FTIR峰值先增大后减小表明PEO/PAA薄膜中的有序氢键的强度呈现先减弱后增大的趋势,

PEO/PAA复合薄膜中的聚合物链段束缚先减弱后增大, 导致复合薄膜的薄膜断裂伸长率呈现先增大后减小和拉伸强度呈现先减小后增大的趋势. 同时, PAA含量的增加使得PEO的结晶区减少, 最终导致薄膜断裂伸长率增大^[33]. 但随着PAA含量的进一步增加PAA逐渐占据主导相, 薄膜的断裂伸长率反而下降. PEO/PAA-2的力学性能突变是因为该薄膜出现分层结构, 即仅在薄膜表面附近存在部分纤维, 而靠近收集器的部分不是纤维多孔结构, 且PAA占主相, 因此拉伸强度最高.

图4(g)和4(h)为PEO与PAA的质量比为1:1和5:1时, 在聚合物质量分数为6 wt%的条件下制备的PEO/PAA多孔纤维膜的DSC测试结果. 从图中可以看到PEO/PAA-5在降温阶段的60 °C处出现了一个较强的峰, 对应着PEO/PAA-5的熔融温度, 而PEO/PAA-3则没有表现出较强的峰值, 表明随着PAA的加入, PEO结晶度降低. 此外, PEO/PAA-5和PEO/PAA-3在45 °C附近均有明显的峰值, 对应着PEO/PAA-5和PEO/PAA-3的玻璃转化温度, 且DSC曲线仅显示一个玻璃转化温度, 表明PEO/PAA多孔纤维膜未出现相分离结构, PAA和PEO混合均匀^[29,32].

2.5 PEO/PAA膜的形状记忆及湿度响应

在研究过程中发现, PEO/PAA-5表现出了优异的形状记忆和湿度响应能力. 如图5(a)~5(d)所示, 通过单轴拉伸在室温环境下使PEO/PAA-5试样分别产生10%、20%、30%、40%的应变, 撤去应力后试样的应变不会自行恢复, 然后将试样放置于60 °C的热台上加热, 可以看到即使试样经历了40%的应变时, 仍然能恢复至原始的长度和形状, PEO/PAA-5表现出形状记忆能力. 这主要是因为PEO和PAA之间形成了氢键, 在常温下对PEO/PAA-5进行拉伸时, 赋予了PEO/PAA-5一定的变形能力, 但由于PEO结晶的限制, 材料内部的分子链运动受阻, PEO/PAA-5的形状被固定, 不能自行恢复. 当将PEO/PAA-5加热至玻璃转化温度以上时(45 °C)时, PEO由塑性形变转变为弹性形变, 形状恢复. 图5(e)和5(f)展示了PEO/PAA-5的湿度响应能力, 如图5(e)所示, 当手指靠近薄膜时, 在一段时间后, 薄膜呈现出卷曲的趋势, 在手指远离后薄膜又再次舒展. 将薄膜置于带有手套的手掌中时, 图5(f)所示, 薄膜并没有做出任何响应动作, 而把薄膜转

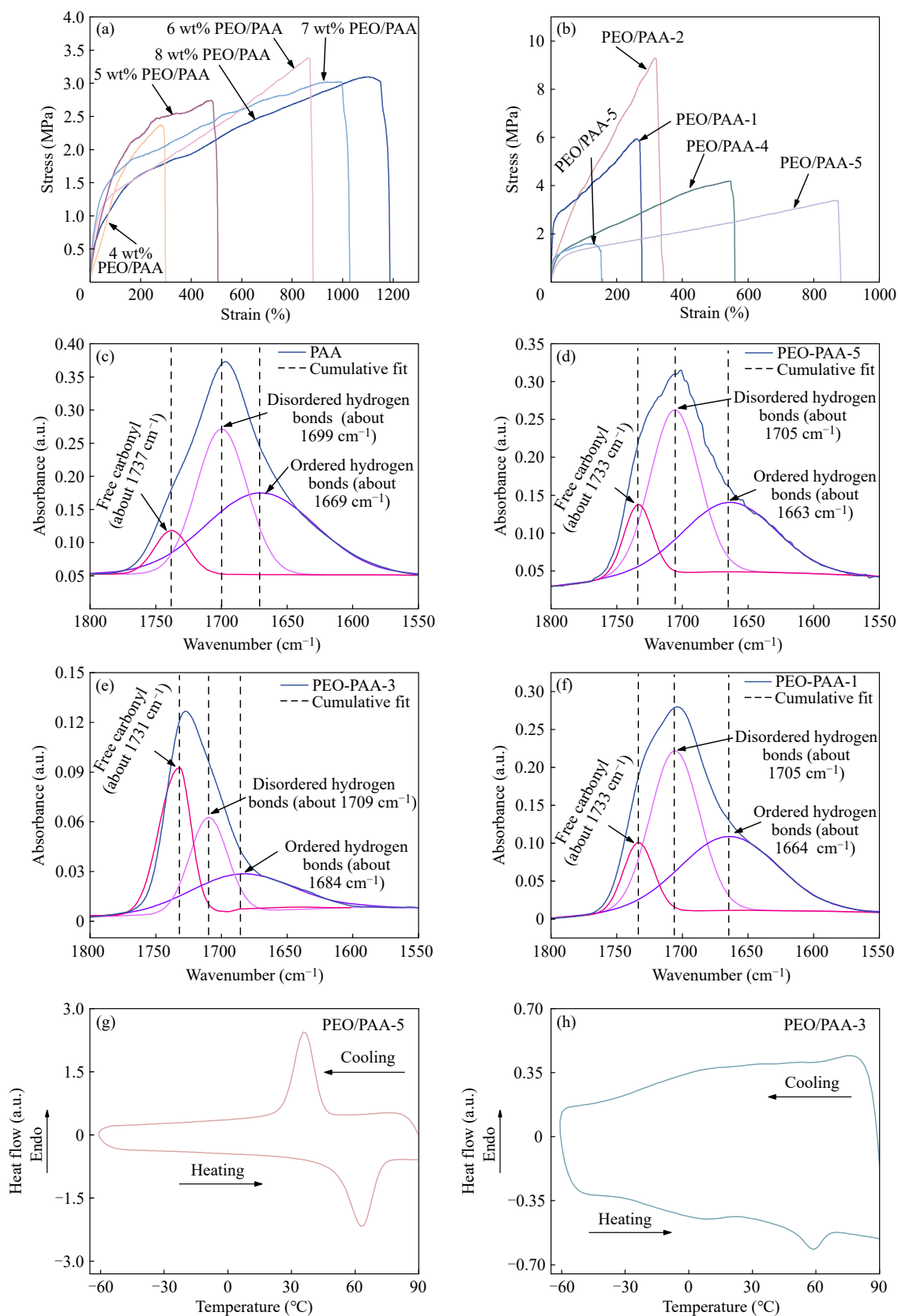


Fig. 4 (a) Mechanical property curves at different polymer concentrations; (b) Mechanical property curves at different PAA contents. FTIR spectra of hydrogen bonding: (c) three types of hydrogen bonds in neat PAA, (d) deconvoluted FTIR spectrum of PEO/PAA-5, (e) deconvoluted FTIR spectrum of PEO/PAA-3, (f) deconvoluted FTIR spectrum of PEO/PAA-1. DSC heating-cooling cycles: (g) PEO/PAA-5; (h) PEO/PAA-3.

Table 1 Sample thicknesses and tensile strengths.

Sample	Thickness (mm)	Tensile strength (MPa)
4 wt% PEO/PAA	0.05±0.01	2.37±0.12
5 wt% PEO/PAA	0.06±0.01	2.74±0.13
6 wt% PEO/PAA	0.08±0.01	3.37±0.22
7 wt% PEO/PAA	0.10±0.01	3.02±0.07
8 wt% PEO/PAA	0.13±0.01	3.09±0.11
PEO/PAA-5	0.10±0.01	1.59±0.19
PEO/PAA-4	0.10±0.01	4.18±0.08
PEO/PAA-2	0.05±0.01	9.28±0.08
PEO/PAA-1	0.10±0.01	5.93±0.17

移至未穿戴手套的手掌中时，薄膜呈现出远离手掌的运动趋势，并迅速向远离手掌的方向变形，说明 PEO/PAA-5 能够感应到手掌的汗液，产生变形以响应湿度刺激^[34,35]。PEO/PAA-5 湿度响应行为源于薄膜上下表面间形成的湿度梯度所导致的应变不匹配，因为静电纺丝技术赋予了薄膜较高的比表面积和孔隙率，为水分子在薄膜内部的通过提供了较好的条件，当薄膜暴露于湿气环境时，迎湿侧迅速吸附水分并发生体积膨胀，而背湿侧仍处于相对干燥状态或接触到的水分子较少，由此产生的非均匀吸湿膨胀导致瞬时的内应力差，使薄膜朝远离湿度源的方向变形^[36]。

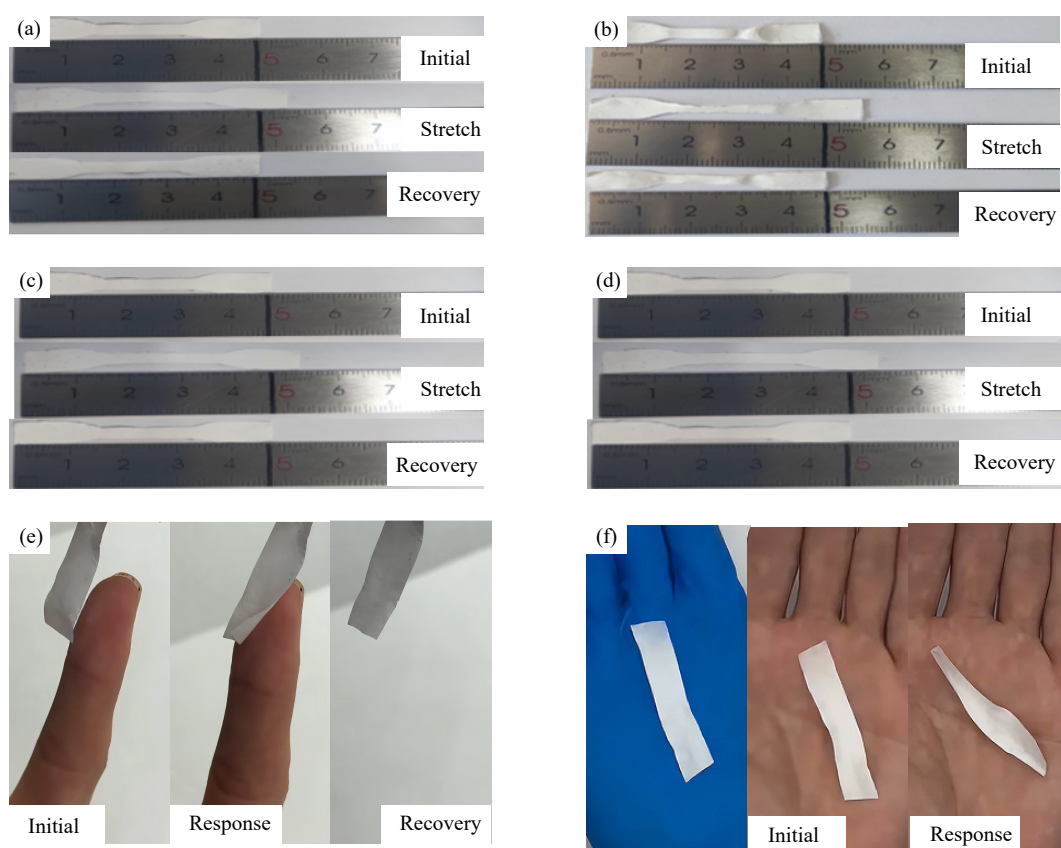


Fig. 5 Shape-memory recovery behavior of PEO/PAA-5 after heating at 60 °C under strains of (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%; and humidity-responsive performance of PEO/PAA-5 when (e) a finger approaches and (f) the film is placed on the palm.

2.6 传感器性能检测

因为 PEO/PAA-3 的纤维质量最优，综合力学性能最好，且能与液态金属牢固接触，所以本研究以该薄膜为基础，将液态金属通过刮涂的方式与 PEO/PAA-3 复合制备应变不敏感的可拉伸电极，基于三明治结构，与 Ecoflex 膜复合后组装为电容式传感器，结构如图 1(f)所示。传感器

受到外力拉伸时，虽然电阻变化不明显，但被拉伸的 PEO/PAA-3 电极和 Ecoflex 增加了电极和电介质的面积，器件的电容会发生变化，实现传感功能。本研究主要通过电容变化率 C_p/C_0 曲线分析对传感器性能进行评价，其中 C_p 为电容变化值， C_0 为初始电容， C_p/C_0 曲线测试结果如图 6 所示。在图 6(a)中，当拉伸速率为 100 mm/min

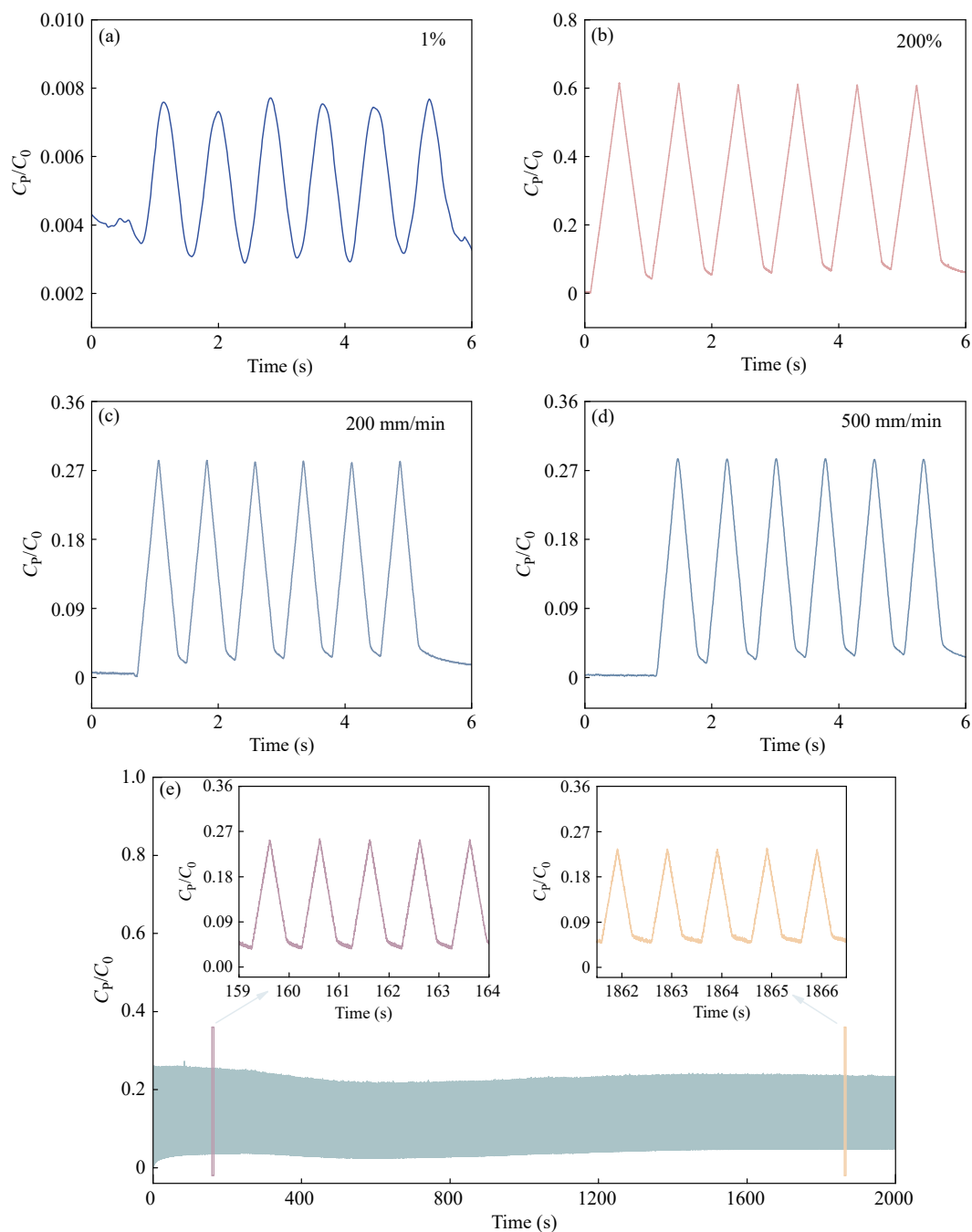


Fig. 6 Variation of the sensor signal at (a) 1% and (b) strain; responses at stretching rates of (c) 200 mm/min and (d) 500 mm/min; (e) durability over 2000 stretching-releasing cycles.

时, 在 1% 的应变下, 传感器的 C_p/C_0 能够随着施加的应变而增加, 随应变的减小而降低, 且在 5 次循环过程中 C_p/C_0 峰值基本保持恒定, 表明 PEO/PAA-3 传感器能够识别微小应变. 将应变分别增加至 100% 和 200% 后, 传感器的 C_p/C_0 也表现出相同的变化情况, 且 C_p/C_0 的峰值更高. 此外, 在保持拉伸应变为 100%, 拉伸速率分别提升至 200 和 500 mm/min 后, 传感器表现出优异

的稳定性(见图 6(c) 和 6(d)), C_p/C_0 的峰值基本仍然保持在 0.27 附近, 且在 5 次循环中 C_p/C_0 的峰值也未出现衰减. 为了证明 PEO/PAA-3 传感器在多次循环下的稳定性, 将拉伸速率和拉伸应变分别设置为 100 mm/min 和 100% 时, 对传感器进行 2000 次的拉伸循环测试, 结果如图 6(e) 所示, C_p/C_0 的峰值衰减较小, 表明 PEO/PAA-3 传感器具有较好的稳定性和可靠性.

2.7 传感器人体监测性能

图7为将PEO/PAA-3传感器固定在人体不同位置上监测到的 C_p/C_0 变化情况. 在图7(a)~7(c)中传感器对手指弯曲程度具有较好的 C_p/C_0 响应, 且随着的弯曲程度的增大, C_p/C_0 的峰值不断增高, 表明了传感器具有快速响应和高分辨的特点. 此外, 将PEO/PAA-3传感器固定在手腕位置

(图7(d)), 当手腕弯曲时 C_p/C_0 也表现出了明显的变化. 如图7(e)和7(f)所示, 将PEO/PAA-3传感器固定在咽喉和面部位置, 监测咀嚼、吞咽等小幅度人体运动时 C_p/C_0 的变化情况, 可以看出, C_p/C_0 曲线随着咀嚼或吞咽动作出现明显且稳定的变化, 展示了PEO/PAA-3传感器在人体小幅动作监测下的潜力.

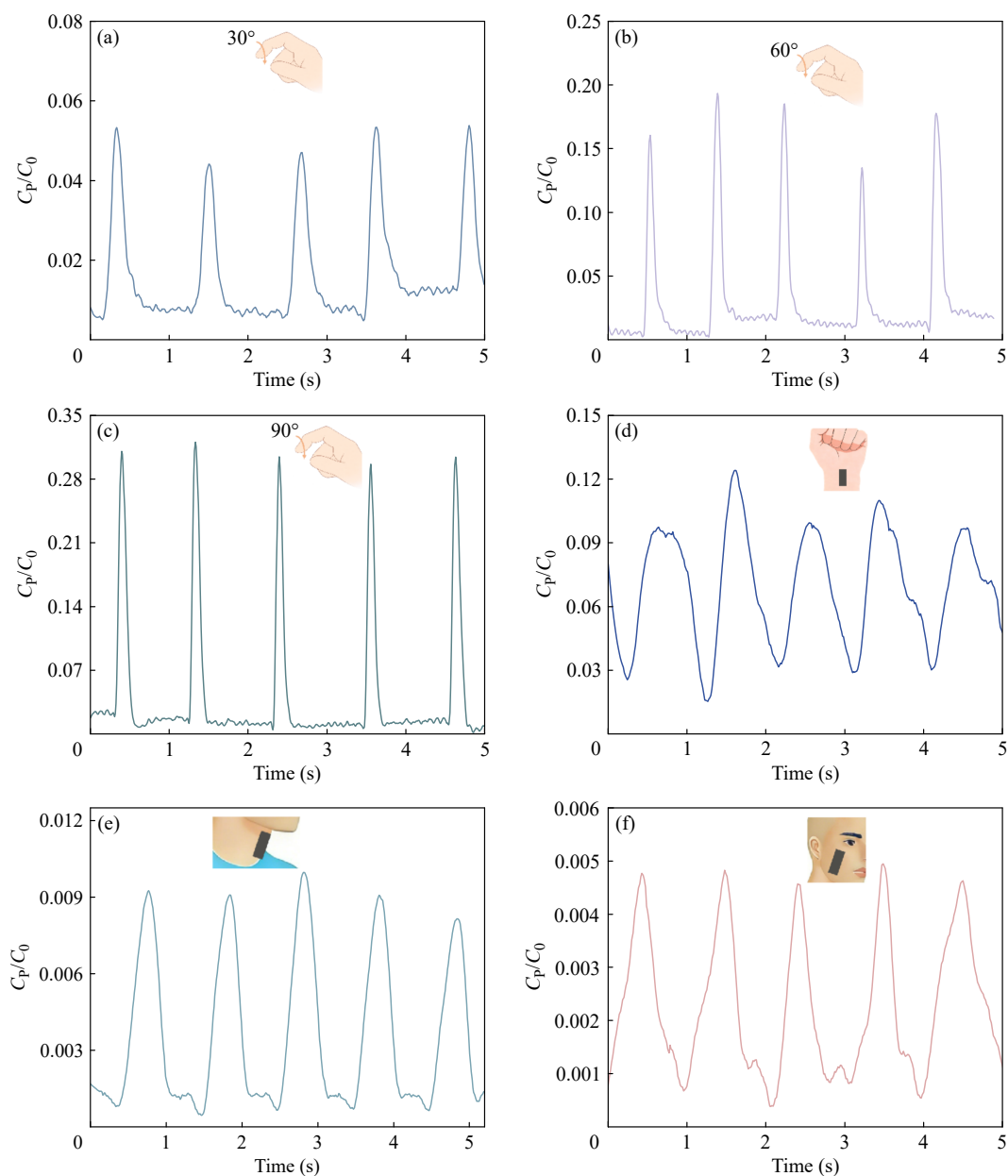


Fig. 7 (a–c) Output signals at different finger bending angles: (a) 30°, (b) 60°, and (c) 90°; (d) Wrist bending monitoring; (e) Swallowing monitoring; (f) Chewing monitoring.

3 结论

以体积比为7:3的DMF:AC混合溶剂体系为

基础, 成功缓解了PAA与PEO在常规溶剂中易络合的问题, 省去了传统工艺中的NaOH处理及酸浴后处理步骤. 结果表明, 纺丝溶液的聚合物

浓度以及PAA与PEO的质量比是影响薄膜内部纤维成形质量的关键因素. 当体系质量分数为6 wt%、PEO与PAA质量比为1:1时, 所制备薄膜的纤维结构质量最佳. 而在其他条件下, 薄膜内部易出现黏连和团聚现象, 进而导致纤维质量下降. 与此同时, PAA与PEO之间形成的氢键协同作用进一步提升了薄膜的综合力学性能. 进一

步在薄膜表面刮涂液态金属后, PAA分子链上的羧基还能与液态金属发生配位作用, 从而改善界面接触与结合稳定性. 基于该结构构建的三明治式电容传感器表现出良好的稳定性、可弹性恢复性以及较宽的应变监测范围, 显示出其在柔性可穿戴传感器领域具有良好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Zhang, Z. M.; Xu, Y. M.; Zhang, Z. J.; Zhang, S.; Liu, J. K.; Zhang, P. F.; Sun, S. G.; Wang, M. R.; Dai, Z. Y.; Qian, K. Strain-sensitive and strain-insensitive flexible electronics for healthcare monitoring. *Adv. Healthc. Mater.*, **2026**, 15(5), e03333.
- 2 Shi, X. W.; Lee, A.; Liu, Y. L.; Xiang, C. X.; Ning, H. M.; Liu, H. W.; Liao, H. S.; An, K. X.; Yang, B.; Huang, K. Y.; Gu, B.; Hu, N. Heterogeneous electronic skin integrated with a neural network for simultaneous sensing of strain direction and intensity. *Adv. Mater. Technol.*, **2026**, 11(10), e02049.
- 3 Yang, Y. D.; Chen, Y.; Liu, Y.; Yin, R. Programmable and scalable embroidery textile resistive pressure sensors for integrated multifunctional smart wearable systems. *Adv. Fiber Mater.*, **2025**, 7(2), 574–586.
- 4 Liu, S. Z.; Guo, W. T.; Chen, H.; Yin, Z. X.; Tang, X. G.; Sun, Q. J. Recent progress on flexible self-powered tactile sensing platforms for health monitoring and robotics. *Small*, **2024**, 20(46), 2405520.
- 5 Yu, Y. F.; Liao, X. J.; Feng, W. Recent development of elastomer-based smart sensing materials and structures. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2025**, 8(1), 138.
- 6 Xu, S. J.; Jia, Q. Q.; Zhang, K.; Lu, C. W.; Wang, C. P.; Wang, J. F.; Yong, Q.; Chu, F. X. Recyclable and mechanically tough nanocellulose reinforced natural rubber composite conductive elastomers for flexible multifunctional sensor. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 268, 131946.
- 7 Cai, X. X.; Wang, X. Q.; Bian, F. P.; Li, J. Y.; Zhou, R. X.; Hu, J. W.; Lin, S. D. Flexible sensor based on conformable, sticky, transparent elastomers for electronic skin. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 498, 154934.
- 8 Yang, C.; Huang, W. X.; Lin, Y.; Cao, S. T.; Wang, H.; Sun, Y. P.; Fang, T.; Wang, M. L.; Kong, D. S. Stretchable MXene/carbon nanotube bilayer strain sensors with tunable sensitivity and working ranges. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(23), 30274–30283.
- 9 Zhang, J.; Lee, D.; Wang, T. J.; Lee, S. Y.; Han, J. H. 2D Ag nanowire network boosts bonding and thermo-mechanical properties in rGO/Cu composites. *Carbon*, **2026**, 247, 121060.
- 10 Chen, P.; Liang, Y. L.; Peng, G. G.; He, G. Y.; Ren, X. L.; Feng, X. Y.; Ran, X. The enhanced Cu/MXene heterointerfaces coupled with silver facilitate the integration of high conductivity functionality and strong mechanical properties. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2025**, 236, 163–175.
- 11 Abay, Z. M.; Wei, Y. X.; Tang, Z. G.; Liu, Y. G.; Chen, K.; Li, H.; Wang, Q. C.; Yuan, J.; Hu, P. P.; Lu, D.; Chen, C. Y.; Hong, X. H. Versatile MXene/(GO-AgNWs) electronic textile enabled by mixed-scale assembly strategy. *Nano Energy*, **2025**, 139, 110963.
- 12 Chen, X.; Wang, J. H.; Zhang, J. T.; Lin, H. B.; Tian, M.; Li, M. C.; Tian, Y. Development and application of electrospun fiber-based multifunctional sensors. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 486, 150204.
- 13 Li, J. C.; Yin, J.; Wee, M. G. V.; Chinnappan, A.; Ramakrishna, S. A self-powered piezoelectric nanofibrous membrane as wearable tactile sensor for human body motion monitoring and recognition. *Adv. Fiber Mater.*, **2023**, 5(4), 1417–1430.
- 14 Tang, J.; Wu, Y. T.; Ma, S. D.; Zhang, Y. M.; Yan, T.; Pan, Z. J. Three-directional knitted fabric sensor made of elastic carbon-based nanofiber yarn with excellent tensile and pressure sensing performance. *Nano Energy*, **2024**, 128, 109801.
- 15 Liang, C. Y.; Zhu, M.; Chen, Y. G.; Tian, G. W.; Dong, X. L.; Sun, J.; Wang, P.; Liu, H.; Niu, S. M.; Liu, Y.; Liu, Z. Y.; Chen, X. D.; Qi, D. P. Multiscale interfacial confined locking from nano to macro enables strain insensitivity in epidermal electronic devices. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(5), e06843.
- 16 Xu, F.; Xiao, H. Y.; Wu, Y. Z.; Li, F. L.; Zhang, H. F.; Liu, J. Y.; He, Z. D.; Li, S. Y.; Zhang, Q.; Lu, X. J.; Shang, J.; Liu, Y. W.; Li, R. W. Liquid metal micrometer fibers with chain-bead structure for precision sewing in smart textiles applications. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 494, 152646.

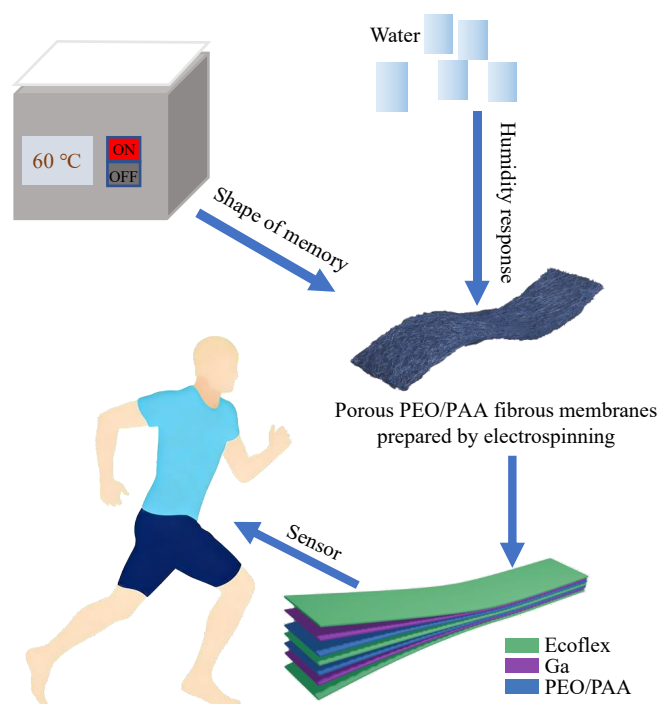
- 17 Xu, M. T.; Zhu, Y.; Wei, C.; Liu, L.; Zhu, Z. C.; Tang, Z. H.; Li, Y. Q.; Fu, S. Y. Soft artificial muscle of poly(vinyl chloride) gel with an imperceptible liquid metal electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(46), 63851–63860.
- 18 Huy, V. P. H.; So, S.; Kim, I. T.; Hur, J. Self-healing gallium phosphide embedded in a hybrid matrix for high-performance Li-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 34, 669–681.
- 19 Wei, Q. B.; Sun, M. K.; Wang, Z. Y.; Yan, J. J.; Yuan, R.; Liu, T.; Majidi, C.; Matyjaszewski, K. Surface engineering of liquid metal nanodroplets by attachable diblock copolymers. *ACS Nano*, **2020**, 14(8), 9884–9893.
- 20 Wang, F. F.; Wang, P.; Niu, H. Y.; Yu, Y. F.; Sun, P. C. Solid-state NMR studies on hydrogen bonding interactions and structural evolution in PAA/PEO blends. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2020**, 36(4), 1912016.
- 21 Zhang, C.; Wang, W.; Huang, H.; Liu, Z.; Yang, S. Effect of humidity on mechanical behavior of polymer hydrogen-bonding complex fibers. *Acta Polym. Sin.*, **2023**, 54, 1772.
- 22 Wang, W.; Zhang, C.; Huang, H.; Liu, Z.; Jian, H.; Yang, S. Combining microphase separation and hydrogen-bonding complexation to construct elastomer. *Acta Phys. Chim. Sin.*, XX,
- 23 Zou, S. F.; Lv, R. H.; Tong, Z. Z.; Na, B.; Fu, K.; Liu, H. S. *In situ* hydrogen-bonding complex mediated shape memory behavior of PAA/PEO blends. *Polymer*, **2019**, 183, 121878.
- 24 Fu, M.; Wu, Z. Z.; Liu, X. B.; Yuan, Y. W.; Lai, X. J.; Yue, K. Highly stretchable ionic hydrogels with enhanced thermoelectric performance and flame retardancy for intelligent fire protection. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(40), 27588–27597.
- 25 Fu, M.; Sun, Z. X.; Liu, X. B.; Huang, Z. K.; Luan, G. F.; Chen, Y. T.; Peng, J. P.; Yue, K. Highly stretchable, resilient, adhesive, and self-healing ionic hydrogels for thermoelectric application. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(43), 2306086.
- 26 Chen, X.; Zhao, C. C.; Yang, K.; Sun, S. Y.; Bi, J. X.; Zhu, N. R.; Cai, Q.; Wang, J. N.; Yan, W. Conducting polymers meet lithium-sulfur batteries: progress, challenges, and perspectives. *Energy Environmental Mater.*, **2023**, 6(5), e12483.
- 27 Liu, Z. X.; Liu, D. Z.; Zhang, C. H.; Wang, W. J.; Huang, H.; Yang, S. G. Stabilize and reinforce hydrogen-bonded polymer complex elastic fiber by catechol chemistry and coordination. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(12), 1846–1855.
- 28 Li, J. F.; Sun, J. X.; Wu, D.; Huang, W. T.; Zhu, M. F.; Reichmanis, E.; Yang, S. G. Functionalization-directed stabilization of hydrogen-bonded polymer complex fibers: elasticity and conductivity. *Adv. Fiber Mater.*, **2019**, 1(1), 71–81.
- 29 刘德中, 杨曙光. 多组分高分子复合物纤维的制备与性能调控. *高分子学报*, **2021**, 52(10), 1353–1360.
- 30 Huang, Z. K.; Deng, Z. S.; Liu, X.; Huang, T. R.; Hu, Y. J.; Chen, Y. T.; Liu, Y. H.; Guo, Z. H.; Yue, K. Highly stretchable, strain-stiffening, self-healing ionic conductors for wearable sensors. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 449, 137633.
- 31 Xie, S. M.; Zhao, X.; Peng, L. M.; Yu, P.; Zha, X. J.; Ke, K.; Bao, R. Y.; Yang, M. B.; Yang, W. *In situ* interfacial engineering enabled mechanically adaptive and highly stretchable liquid metal conductor. *Polymer*, **2022**, 240, 124482.
- 32 Bao, X. Y.; Chen, Z. Q.; Nian, G. D.; Tan, M. W. M.; Ahn, C. H.; Kutsovsky, Y.; Suo, Z. G. Unusually long polymers crosslinked by domains of physical bonds. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 4749.
- 33 Zhou, M. P.; Xiong, J. Q.; Che, D. Z.; Wu, Q.; Zhang, S. C.; Wang, D. H.; Gao, F.; Zhang, Z.; Yang, J. P. Investigation of the mechanical behaviors of waterborne polyurethane: the critical influence of hard segment content over various strain rates. *Macromol. Mater. Eng.*, **2025**, 310(9), 70012.
- 34 Tong, X.; Chen, G. J.; Ahommed, M. S.; Shen, X. L.; Sha, L. Z.; Guo, D. L.; Li, J.; Ni, Y. H. A carbon nanofiber/Ti₃C₂T_x/carboxymethyl cellulose composite-based highly sensitive, reversible, directionally controllable humidity actuator and generator via continuous track-inspired self-assembly. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(47), 33003–33014.
- 35 Lan, C. T.; University, N.; Liang, M. C.; University, N.; Meng, J.; Mao, Q. H.; University, N.; Ma, W. J.; University, N.; Li, M.; University, N.; Pu, X. Humidity-responsive actuator-based smart personal thermal management fabrics achieved by solar thermal heating and sweat-evaporation cooling. *ACS Nano*, **2025**, 19(8), 8294–8302.
- 36 Lin, S.; Ma, S. Q.; Chen, K. Z.; Zhang, Y. Y.; Lin, Z. H.; Liang, Y. H.; Ren, L. Q. A humidity-driven film with fast response and continuous rolling locomotion. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153294.

Facile Preparation of Electrospun Poly(ethylene oxide)/Poly(acrylic acid) Porous Fibrous Membranes and Their Sensing Functionality Study

Fa-hu Yang, Tao Chen*, Lin Li, Ha-li Zhao

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504)

Abstract The tendency of poly(acrylic acid) (PAA) and poly(ethylene oxide) (PEO) to readily form complexes in solution is one of the key factors limiting the fabrication of PEO/PAA electrospun membranes. In this study, PEO/PAA porous fiber membranes were fabricated *via* electrospinning using a solvent mixture of *N,N*-dimethylformamide and acetone at a volume ratio of 7:3. It was found that both the polymer concentration in the spinning solution and the PEO-to-PAA mass ratio exerted significant influences on the structure and properties of the porous fiber membranes. The membrane exhibited the most uniform fibre morphology under the mass fraction of 6 wt%. Moreover, the membrane showed shape-memory behaviour and humidity responsiveness at a mass ratio of 5:1. After experiencing 40% tensile deformation, the membrane recovered to its original shape when heating at 60 °C. Once the membrane placed on human hand, it could deform rapidly in a direction opposite to the hand. Furthermore, the membrane exhibited the optimal mechanical performance with an elongation at break up to 882% when the mass ratio was 1:1. The liquid metal was blade-coated onto the membrane surface for assembling a capacitive wearable sensor, which displayed excellent elastic recovery and wide-range strain response. The sensor also maintained stable and reliable sensing performance even suffered to 2000 cycles at 100% strain. Besides, the sensor could detect the finger bending, wrist motion, swallowing and chewing. This work provides a convenient electrospinning strategy and sensor preparation strategy for PEO/PAA porous fibrous membranes.



Keywords Electrospinning; Sensor; Humidity response; Shape memory

* Corresponding author: Tao Chen, E-mail: chentaokm@kust.edu.cn