

高强度耐低温纳米纤维素/聚乙烯醇导电复合水凝胶制备及其在柔性传感中的应用

胡魁 王映月 王昊昱 赵志鹏 刘凯 黄六莲 陈礼辉

Preparation of high-strength and low-temperature-resistant nanocellulose/polyvinyl alcohol conductive composite hydrogel and its application in flexible sensing

HU Kui, WANG Yingyue, WANG Haoyu, ZHAO Zhipeng, LIU Kai, HUANG Liulian, CHEN Lihui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220322.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene glycol-modified cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol composite hydrogel
复合材料学报. 2017, 34(4): 708–713 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160819.001>

纤维素纳米纤维-碳纳米管/聚乙烯醇-硼酸盐复合导电水凝胶

Cellulose nanofiber-carbon nanotube/polyvinyl alcohol-borax hybrid conductive hydrogel
复合材料学报. 2017, 34(10): 2312–2320 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170420.001>

加工芳纶纳米纤维/聚乙烯醇水凝胶制备高强度复合薄膜

Processing aramid nanofiber/poly(vinyl alcohol) hydrogel into high-strength composite films
复合材料学报. 2021, 38(12): 3986–3995 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210205.001>

MWCNTs增强聚乙二醇-聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of MWCNTs reinforced polyethylene glycol-polyvinyl alcohol composite hydrogel
复合材料学报. 2017, 34(6): 1191–1198 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.004>

静电纺纤维素纳米晶体/壳聚糖-聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征

Preparation and characterization of electrospun cellulose nanocrystals/chitosan-polyvinyl alcohol composite nanofibers
复合材料学报. 2018, 35(4): 964–972 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.004>

磺胺嘧啶银/聚乙烯醇水凝胶复合材料的制备及性能表征

Preparation and properties of sulfadiazine Ag/polyvinyl alcohol hydrogel composites
复合材料学报. 2017, 34(12): 2668–2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170310.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220322.003

高强度耐低温纳米纤维素/聚乙烯醇导电
复合水凝胶制备及其在柔性传感中的应用



分享本文

胡魁, 王映月, 王昊昱, 赵志鹏, 刘凯*, 黄六莲, 陈礼辉

(福建农林大学 材料工程学院, 福州 350100)

摘要: 纳米纤维素具有大长径比、较高的弹性模量与比表面积及丰富的表面官能团, 是一种优良的纳米增强材料。首先以纳米纤维素 (CNFs) 为分散介质辅助分散 MXene 纳米片层, 制备 CNF-MXene 纳米复合物, 并通过 FTIR 与 XPS 分析 CNFs 与 MXene 的相互作用。以此复合物为增强填料, 聚乙烯醇 (PVA) 为基底, 制备 CNF-MXene/PVA 复合水凝胶, 进一步通过 KOH 溶液处理, 提高复合水凝胶的力学性能, 并赋予复合水凝胶优异的离子导电性。该复合水凝胶表现出优异的力学性能, 其拉伸强度与断裂伸长率分别达到 255.9 kPa 与 1 098.2%, 还具有高电导率 (2.38 S/m)、一定的抗冻性能与灵敏的应变/压力响应性。基于该复合水凝胶组装的应变/压力柔性传感器, 由于具有极低的检测极限质量 (100 mg) 与极快的响应时间 (225 ms), 可以监控脉搏跳动与喉咙发声微小震动引起的压力变化。因此, 该复合水凝胶基柔性传感器非常有希望应用于未来新一代可穿戴电子、人机交互等领域。

关键词: 聚乙烯醇; 纳米纤维素; 复合水凝胶; 传感性能; 柔性传感器

中图分类号: TB332; TQ427.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-1060-11

Preparation of high-strength and low-temperature-resistant nanocellulose/polyvinyl alcohol conductive composite hydrogel and its application in flexible sensing

HU Kui, WANG Yingyue, WANG Haoyu, ZHAO Zhipeng, LIU Kai*, HUANG Liulian, CHEN Lihui
(College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350100, China)

Abstract: Nanocellulose is an excellent nano-reinforcing material with large aspect ratio, high elastic modulus and specific surface area, and abundant surface functional groups. Nanocellulose (cellulose nanofibers, CNFs) was first used as the dispersion medium to disperse the MXene nanosheets for preparing the nanocellulose/MXene nanocomposites, and the interaction between nanocellulose and MXene was characterized and analyzed by FTIR and XPS. Then the CNF-MXene/PVA composite hydrogel was prepared by using the CNF-MXene nanocomposites as the reinforcing filler and polyvinyl alcohol (PVA) as the matrix, which was further treated with KOH solution to improve the mechanical properties of the composite hydrogel and endow the composite hydrogel with excellent ionic conductivity. The composite hydrogel exhibits excellent mechanical properties, the tensile strength and elongation at break were 225 kPa and 1 098.2%, respectively. The hydrogel also possesses high conductivity (2.38 S/m), anti-freezing, and excellent strain/pressure responsive properties. Thanks to the extremely low detection limit (100 mg) and extremely fast response time (225 ms), the hydrogel-based strain/pressure sensor could monitor the pressure changes caused by pulse beating and small vibration of throat. Therefore, the composite hydrogel-based flexible sensor shows great promising applications in the next-generation wearable electronics and human-machine inter-

收稿日期: 2022-01-21; 修回日期: 2022-03-02; 录用日期: 2022-03-09; 网络首发时间: 2022-03-23 19:44:21

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220322.003>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32171733); 福建省自然科学基金项目 (2021J01102)

National Natural Science Foundation of China (32171733); Natural Science Foundation of Fujian Province (2021J01102)

通信作者: 刘凯, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: liuk1103@fafu.edu.cn

引用格式: 胡魁, 王映月, 王昊昱, 等. 高强度耐低温纳米纤维素/聚乙烯醇导电复合水凝胶制备及其在柔性传感中的应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1060-1070.

HU Kui, WANG Yingyue, WANG Haoyu, et al. Preparation of high-strength and low-temperature-resistant nanocellulose/polyvinyl alcohol conductive composite hydrogel and its application in flexible sensing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1060-1070(in Chinese).

action.

Keywords: polyvinyl alcohol; nanocellulose; composite hydrogel; sensing property; flexible sensor

随着互联网信息技术的发展和5G时代的到来,电子皮肤^[1]、人机交互^[2-3]、生物医疗^[4]、健康检测^[5-6]等领域取得蓬勃发展,对相应的传感电子器件提出了新的要求,柔韧性、稳定性、高敏感性以及在极端条件下(如水中、低温环境等)的适用性,传统的器件已不能满足技术飞速发展的需要,一种以水凝胶基的柔性材料被国内外学者广泛关注。

水凝胶是一种以水为分散介质、以高分子交联网络为刚性结构的柔性材料,三维高分子交联网络结构使水分子失去流动性,呈现类固体的性质,是一种力学可调的柔性材料^[7-9]。纳米复合水凝胶是将纳米尺寸的有机物或无机物颗粒分散在水凝胶中形成的复合材料,不仅保持了纳米材料自身的功能性质,还可明显改变水凝胶的物理力学性能、吸水性能与保水性能^[10],因此在传感器、制动器、变色图层、软体机器人等领域得到广泛研究。例如,Zhou等^[11]以聚乙烯醇(PVA)水凝胶为基体,将羟丙基纤维素(HPC)生物聚合物纤维嵌入基体中,然后经盐溶液浸泡,制备出一种具有高电子和力学性能的新型离子导电水凝胶。薛雅楠等^[12]以PVA为原料,氧化石墨烯(GO)和羟基磷灰石(HA)为共掺杂物,以戊二醛为交联剂,采用化学交联法制备GO/HA/PVA双网络双交联复合水凝胶,通过多次循环冻融提升了水凝胶的力学性能。徐朝阳等^[13]利用循环冻融法制备了羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs)/聚乙二醇(PEG)-PVA复合水凝胶,MWCNTs的加入不仅可以提高水凝胶的力学性能和电导率,也可以改善复合水凝胶的热稳定性。但是,目前制备的大多数导电水凝胶对外界刺激的响应灵敏度还不够高,限制了水凝胶在传感方面的应用。

纳米纤维素是天然纤维素纤维经物理法处理与化学改性制得,其至少一维尺寸达到1~100 nm,是一种高强度、高比表面积和高表面能的纳米材料。此外,它无毒、无害、质轻、生物相容性好,而且纳米纤维素还具有丰富的表面羟基,可以稳定的分散在以水溶性或水分散性聚合物为基质的复合材料中。因此,近年来,纳米纤维素常被用做填料制备各种复合水凝胶。纳米纤维素还具有较高的弹性模量、刚度和较低的热膨胀系数,也是一种优良的水凝胶增强材料^[14]。Huang等^[15]通

过羧酸盐改性纳米纤维素(CNF)原位聚合增强丙烯酸-丙烯酸(P(AAm-co-AAc))水凝胶,并引入 Fe^{3+} -羧酸络合,在P(AAm-co-AAc)/CNF水凝胶中构建了双交联网络结构。当CNF加入量为0.6wt%时,复合水凝胶的弹性模量、抗拉强度和韧性分别提高了240%、104%和51%。Hu等^[16]报道了一种基于天然纳米黏土和CNF的导电PVA水凝胶。CNF和PVA链通过氢键和物理缠绕形成的双网络结构,使复合水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了200%和100%。Xie等^[17]通过多巴胺在细菌纤维素(BC)上原位自聚合制备了一种可用于电生理信号检测的柔性生物电极。在中性pH条件下,聚多巴胺(PDA)在BC纳米纤维上形成均匀连续的包裹层,防止在碱性条件下PDA快速聚合导致的团聚,所制备的复合膜不仅适用于电子和离子的传输,其抗拉强度也是纯BC的2倍。

纳米纤维素复合水凝胶是以高分子聚合物交联网络为柔性网络、以纳米纤维素交联网络为刚性网络结构的双网络复合水凝胶^[10,18],亲水性的纳米纤维素不仅可以与亲水性的水凝胶形成大量的氢键相互作用,增强复合体系的力学性能,也可作为体系的分散剂。由于纳米纤维素复合水凝胶具有良好的生物相容性和力学可调等性能,近年来,受到国内外研究学者的关注。例如,Yue等^[19]首次对BC进行磺化改性,得到了磺化纤维素(SBC),并采用氧化聚合法原位合成了磺化BC/聚苯胺复合水凝胶聚合物电解质。该电解质具有高的离子导电性和稳定的电化学特性,在燃料电池、生物电池等领域的应用具有重要意义。韩景泉等^[20]利用纤维素纳米纤丝(CNFs)搭载碳纳米管(CNTs),并将CNF-CNT复合物均匀分散于聚乙烯醇-硼酸盐(PVA-B)基体中,制备具有立体网络结构的复合导电水凝胶,水凝胶内部的CNFs与CNTs组成的立体网络既显著提高了水凝胶的力学强度和黏弹性,还赋予其导电功能。He等^[21]通过简单的制备工艺,开发了导电MXene-纤维素纳米晶须(CNCs)-罗望子胶(TG)-聚丙烯酰胺(PAM)复合水凝胶,在水凝胶内部构建离子交联网络和紫外光引发聚丙烯酰胺交联网络,组装了一种力学性能优异的双网络结构复合水凝胶。韩景全等^[22]以PVA/硼酸盐凝胶体系作为导电水凝胶

基本骨架,在CNFs上原位聚合吡咯单体(Py)得到CNF-PPy复合物,再将其分散到水凝胶基体当中,制得高可塑性和一定自修复特性的纳米复合导电水凝胶。

基于此,本文通过“一锅法”制备了一种多重物理氢键交联的高强度双网络纳米纤维素复合水凝胶基柔性传感器。首先制备了CNF-MXene复合物,并以此复合物为填料,PVA为高分子基底,通过冻融法形成PVA第一网络,同时CNFs和PVA之间通过物理缠绕和氢键形成第二网络。为了进一步提高复合水凝胶的力学性能和离子导电能力,利用一定浓度的KOH溶液进行处理,最终制备了力学性能优异、高离子导电性且具有一定抗冻能力的CNF-MXene/PVA-KOH导电复合水凝胶,并以此复合水凝胶组装应变/压力传感器,探究其在可穿戴设备、柔性传感、电子皮肤等领域的潜在应用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚乙烯醇(PVA)(醇解度:98%~99% mol/mol),上海阿拉丁试剂有限公司;Ti₃C₂(MXene),南京明善新材料有限公司;纳米纤维素(Cellulose nanofibers, CNFs) (2wt%, TEMPO 氧化法制得,0.8~2.0 μm),天津木精灵生物科技有限公司;KOH(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的制备

CNF-MXene 纳米复合物的制备:称取 0.2 g MXene 加入到 20 mL 去离子水中,超声分散 30 min,得到 MXene 分散液;称取 2 g CNFs 分散于 12 g 去离子水中,超声处理 10 min 后,得到 CNFs 分散液。将 CNFs 分散液加入到上述 MXene 分散液中,磁力搅拌 30 min 后,得到 CNFs-MXene 纳米复合物分散液。

CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的制备:称取 6 g PVA 加入到上述分散液中,在 98℃ 下磁力搅拌 2.5 h 后,倒入模具中,在 -24℃ 下冷冻 12 h 后取出解冻(冻融),然后将其置于 4 mol/L 的 KOH 的溶液中浸泡 1 h,取出擦干并置于自封袋中备用。

1.3 结构表征

将冷冻干燥后的样品进行研磨后以 KBr 压片,采用傅里叶红外光谱仪(Spectrum 100, PerkinElmer)对样品进行 FTIR 分析,波长扫描范

围为 400~4 000 cm⁻¹。采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific)检测 CNF/MXene 复合物元素的化学态。采用扫描电子显微镜(MIRA4, TESCAN)对水凝胶进行形貌分析。采用差示扫描量热仪(DSC214, NETZSCH)分析复合水凝胶的抗冻性能。

1.4 力学性能

采用数字拉力机(KJ-1065B, 东莞科健仪器有限公司)检测复合水凝胶的力学性能,拉伸应力与压缩应力计算公式如下:

$$\sigma = F/S \quad (1)$$

其中: F 是拉力或压力(N); S 是水凝胶横截面积(cm²);拉伸应变为 $H/H_0 \times 100\%$,其中 H 和 H_0 分别是拉伸高度和原始高度,压缩应变为 $L/L_0 \times 100\%$,其中 L 和 L_0 分别是压缩形变量和原始高度。

韧性计算公式如下:

$$T = W/(dL) \quad (2)$$

其中: W 是拉伸测试时力-长度曲线的面积; d 和 L 分别是水凝胶样品的宽度和高度。

1.5 电导率测量

采用 LCR 数字电桥(TH2832, 常州同惠电子有限公司)分析复合水凝胶的电学及传感性能。采用 LCR 数字电桥测试复合水凝胶的电导率。在测试交流电压为 1.0 V、扫描频率为 1 kHz 条件下,以碳布为电极,平行测量 3 次,计算复合水凝胶电导率。电导率的计算公式如下:

$$\sigma = L/(RS) \quad (3)$$

其中: σ 为电导率(S/cm); L 为两电极之间的距离(cm); R 为水凝胶的电阻(Ω); S 为水凝胶横截面积(cm²)。

1.6 保水性能

保水率的计算公式如下:

$$P = W_d/W_0 \times 100\% \quad (4)$$

取水凝胶样品(长 1 cm×宽 1 cm×厚 0.3 cm)放置于室温与湿度为 51% 环境下,记录样品在不同时间点的质量 W_d ,初始质量为 W_0 。

1.7 水凝胶基柔性应变/压力传感器的组装与性能测试

将 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶通过铜导线与 LCR 数字电桥相连组装成应变传感器,记录拉伸水凝胶所产生的电阻值变化。为了测试压力传感器的灵敏度,将复合水凝胶通过铜导线与

LCR 数字电桥相连组装成压力传感器,同时在水凝胶表面覆盖聚氯乙烯(PVC)薄膜,再将其放置于平整桌面上,利用移液枪依次量取 20、50、100 μL 等体积水,从 20 cm 的高度自由落到传感器表面上,直至 LCR 数字电桥观察到明显的电阻值变化。为了测试压力传感器对于不同大小压力的响应,利用 VHB 强力胶带将复合水凝胶固定在食指顶部,通过导线与 LCR 数字电桥相连,然后用食指以不同大小的压力按压天平,分别记录下压力传感器的电阻值变化和天平显示的压力大小。为了实现脉搏监控与声音识别的功能,将压力传感器分别通过 VHB 胶带黏附在手腕脉搏与咽喉处,并记录压力传感器的电阻值变化。

2 结果与讨论

2.1 复合水凝胶的制备与形貌

通过一种简单的方法制备具有高强度耐低温 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶,图 1(a) 是该复合水凝胶的制备过程。将 CNFs 和 MXene 纳米片层悬浊液超声辅助分散形成 CNF-MXene 分散液。然后,将 CNF-MXene 复合物分散到 PVA 基体中,采用冻融循环的方式物理交联形成 CNFs 双网络复合水凝胶。图 1(b) 为 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的内部机构示意图, CNF-MXene 复合物均匀分散于 CNFs 和 PVA 通过氢键连接形成的双网络中。图 1(c) 与图 1(d) 分别是 PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的横截面 SEM 图像。纯 PVA 水凝胶与复合水凝胶的横截面都可以观察到大量的微孔结构,这与水凝胶的三维网络结构相符。从图 1(c) 与图 1(d) 中还可以看出, PVA 水凝胶的横截面图孔大且松散,而 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的横截面孔小且致密,这主要是由于 CNF-MXene 复合物的加入和 KOH 溶液的处理,使复合水凝胶交联网络更加致密的缘故;从图 1(c) 中还可以看到凹凸不平的斑块,这可能是由于复合水凝胶冷冻干燥后,体系内溶解的 KOH 析出后附着于水凝胶上的原因。

2.2 结构表征

图 2 为 MXene、CNFs、CNF-MXene 的结构表征图。首先从图 2(a) 可以看出, MXene 纳米片层在水中非常容易发生聚集,仅仅经过 10 min 的静置就完全沉积;而 CNF-MXene 纳米复合物则表现出非常好的稳定性,在水中经过 12 h 的静置还能保持分散状态,这主要是由于 CNFs 与 MXene

之间形成大量氢键结合作用,从而对 MXene 纳米片层起到稳定分散作用。由图 2(b) 中的 FTIR 图谱可以看出, MXene 在 $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 和 583 cm^{-1} 的特征峰分别对应 C—F 和 —OH; CNFs 在 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为 —CH₃(缔合) 伸缩振动吸收重叠而成的多重吸收峰, $2\,901\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为 C—H 的伸缩振动峰, $1\,611\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为 —OH 的弯曲振动峰, 710 cm^{-1} 处的特征峰为 —OH 的面外弯曲振动峰^[23-24]; CNF-MXene 复合物的 FTIR 图谱中不仅可以观察到所有 CNFs 的特征峰,并且分别在 $2\,987\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,729\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的强特征吸收峰,此处的特征吸收峰是由于 CNFs 和 MXene 上的羟基形成分子间氢键诱导形成的^[23, 25-26]。为了进一步了解 CNF-MXene 的相互作用,通过 XPS 对 CNF-MXene 复合物进行分析,如图 2(c)、图 2(d) 所示。结果表明,复合物中含有 Ti、C、O 和 F 元素,在 Ti2p 图谱中还观察到大量的 C—Ti—O_x 键和 C—Ti—O_{2-x}F_x, O1s 图谱中的 C—Ti—(OH)_x 和 C—Ti—O_x 键进一步证实了 CNFs 和 MXene 的复合作用^[23-25, 27]。

2.3 力学性能

图 3 显示的是 PVA 水凝胶、CNF-MXene/PVA 和 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的力学性能。从图 3(a)、图 3(b) 中水凝胶的拉伸应力-应变曲线与杨氏模量可以看出,纯 PVA 水凝胶的拉伸强度与杨氏模量仅为 33 kPa 与 8 kPa;而加入 CNF-MXene 后, CNF-MXene/PVA 水凝胶的拉伸强度与杨氏模量增加到 96.8 kPa 与 22.4 kPa;但是,断裂伸长率由原来的 316.6% 降低到 300%。相较于纯 PVA 水凝胶, CNF-MXene/PVA 复合水凝胶的拉伸强度与杨氏模量都得到了显著提升,但断裂伸长率稍微降低,这主要是由于 CNFs 在凝胶体系内部形成刚性的交联网络结构,导致水凝胶的拉伸强度提高,断裂伸长率略有降低。CNF-MXene/PVA 水凝胶再经过 4 mol/L KOH 溶液浸泡后得到 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶,由于 KOH 的浸泡,复合水凝胶的拉伸强度与杨氏模量得到了进一步的提高,分别达到 255.9 kPa 与 95.4 kPa,同时断裂伸长率提高到 1 098.2%。

图 3(c) 显示了水凝胶的压缩应力-应变曲线。可以看出,当形变量为 40% 时,纯 PVA 水凝胶、CNF-MXene/PVA 和 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的抗压强度分别是 10.4 kPa、11.5 kPa 和 58.5 kPa,说明经过 KOH 溶液处理后,复合水凝

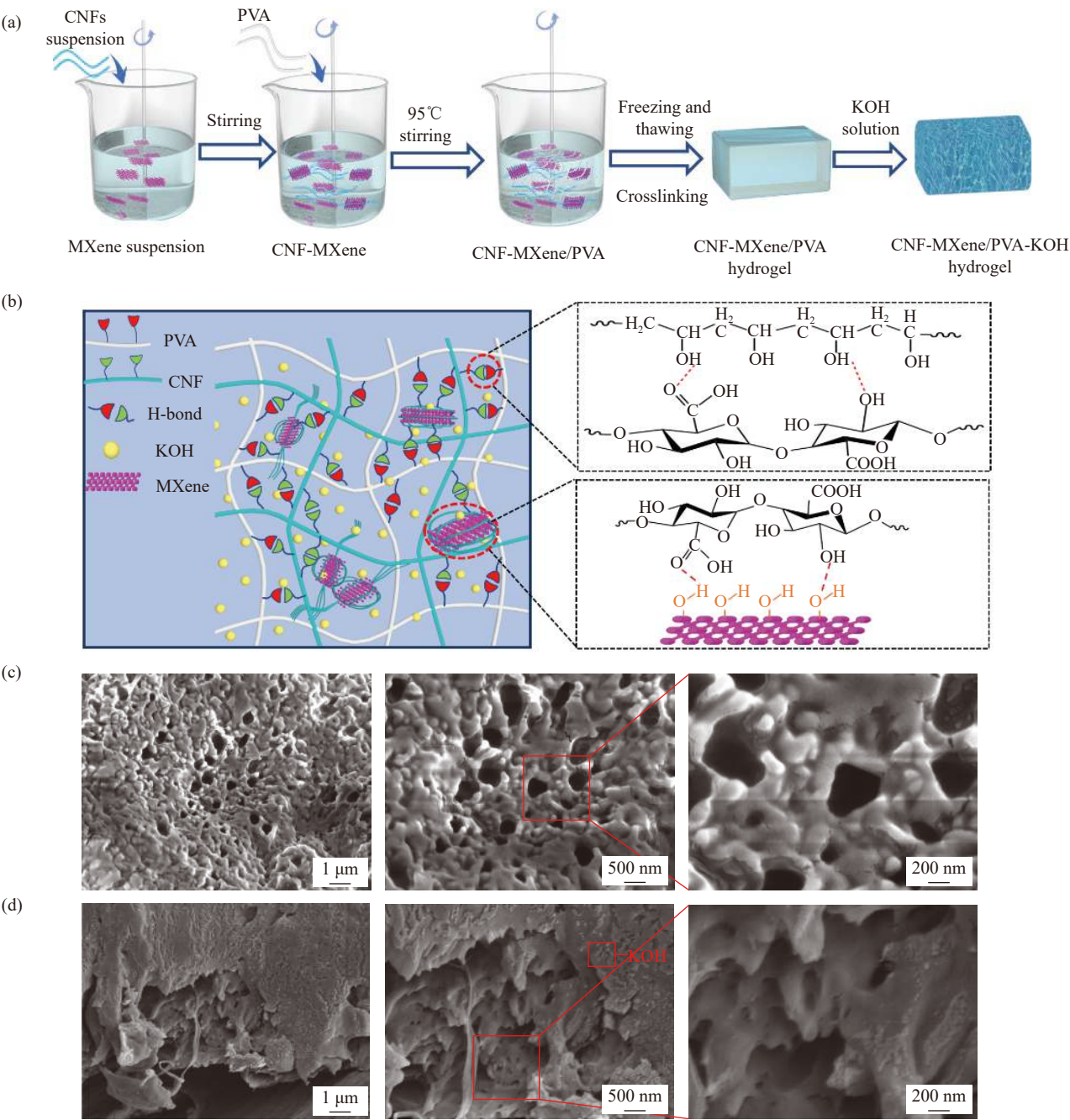


图 1 (a) 纳米纤维素 (CNFs)-MXene/聚乙烯醇 (PVA)-KOH 复合水凝胶制备流程图; (b) CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶内部结构示意图; PVA (c) 和 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶 (d) 的横截面 SEM 图像

Fig. 1 (a) Preparation process of cellulose nanofibers (CNFs)-MXene/polyvinyl alcohol (PVA)-KOH composite hydrogels; (b) Schematic diagram of the internal structure of the CNF-MXene/PVA-KOH composite hydrogels; SEM images of the cross-section of PVA hydrogel (c) and CNF-MXene/PVA-KOH composite hydrogel (d)

胶的力学性能得到了显著的提升。图 3(d) 显示不同水凝胶的韧性。可以看出，纯 PVA 水凝胶的韧性仅为 0.9 kJ/m^2 ，添加 CNF-MXene 后，其韧性增加到 3.6 kJ/m^2 ；经 KOH 溶液处理后，复合水凝胶的韧性进一步增加到 46.7 kJ/m^2 ，这也进一步说明了 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的力学性能

得到显著提高。这主要是由于 KOH 溶液中的 OH^- 与水凝胶中 PVA 高分子链和 CNFs 上的羟基和羧基相互作用，诱导产生 $-\text{O}^-$ 和 $-\text{COO}^-$ ，由于静电力和分子间氢键，使双网络交联更加牢固。

2.4 导电性能

图 4 显示的是 PVA 水凝胶和 CNF-MXene/PVA、

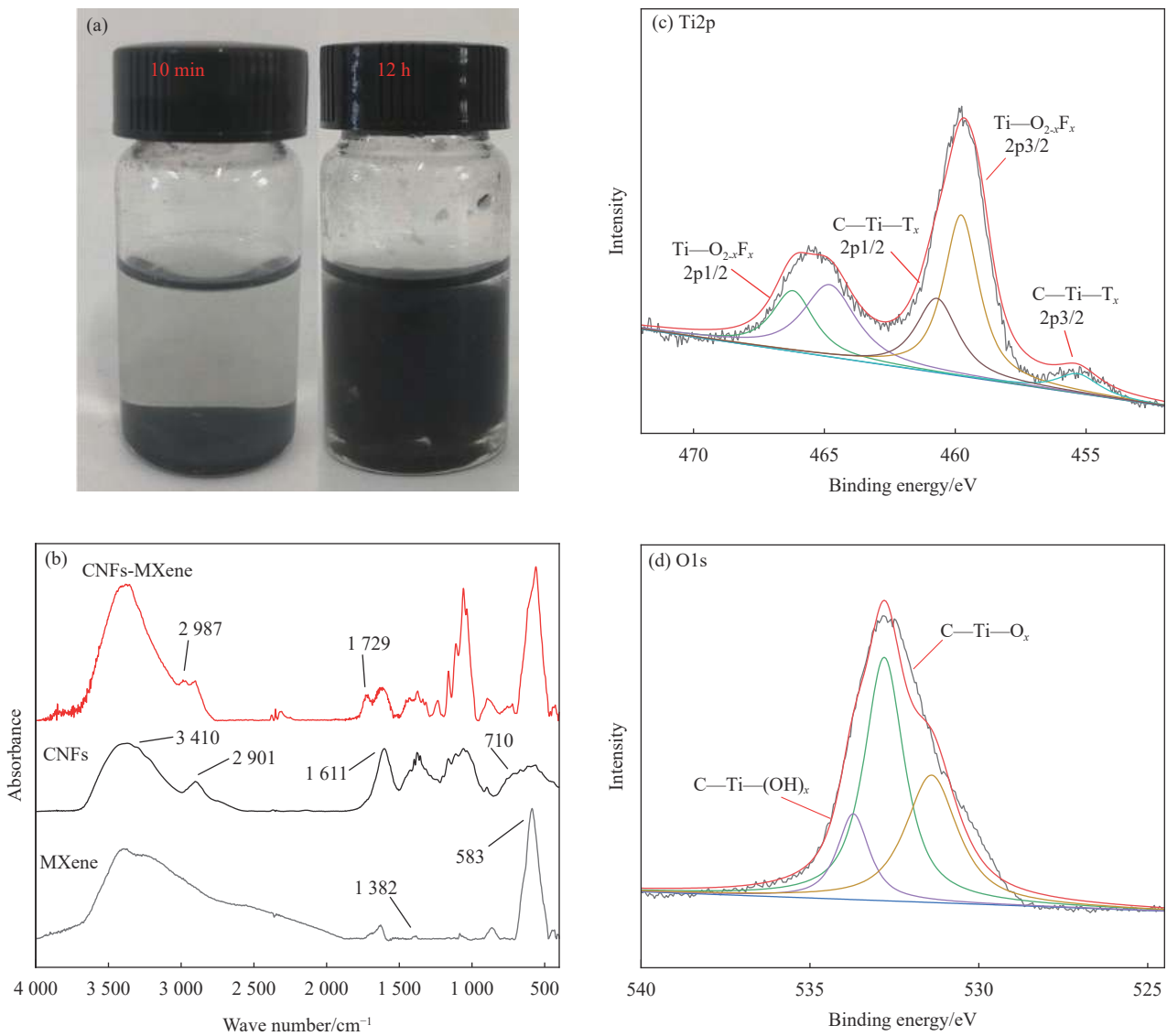


图2 (a) MXene 及 CNF-MXene 复合物在水中静置不同时间后的对比照片; (b) CNFs、MXene 与 CNF-MXene 复合物的 FTIR 图谱; CNF-MXene 复合物的 Ti2p (c) 与 O1s (d) XPS 图谱

Fig. 2 (a) Photos of the MXene and CNF-MXene suspensions after standing in water for different times; (b) FTIR spectra of CNFs, MXene and CNF-MXene nanocomposites; XPS Ti2p (c) and O1s (d) spectra of CNF-MXene nanocomposites

CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的电导率。可以看出 PVA 水凝胶电导率仅为 0.078 S/m，而 CNF-MXene/PVA 复合水凝胶电导率可达到 0.46 S/m，这是由于 MXene 导电纳米片层的加入提高了水凝胶的电导性。经 4 mol/L KOH 溶液浸泡 1 h 后，CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶电导率提高到 2.38 S/m，约为纯 PVA 水凝胶电导率的 30 倍，约为 CNF-MXene/PVA 复合水凝胶的 5.2 倍。这主要是由于 KOH 溶液离子浓度高，经过浸泡后水凝胶在 KOH 溶液中润胀吸收了溶液的部分 KOH，水凝胶体系内部离子浓度明显升高，使复合水凝胶的离子导电性增强。

2.5 保水性能

图 5 显示的是 PVA 水凝胶和 CNF-MXene/PVA、CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的保水性能。可以看出，纯 PVA 水凝胶和 CNF-MXene/PVA 水凝胶在前 1 000 min 内大量失水，而后趋于稳定，最终保水率分别维持在 38.6% 与 42.2%。这主要是由于 PVA 和 CNF-MXene/PVA 水凝胶中含有大量的水分，随着水分的流失，失水的能力逐渐减弱，最终保持平衡。而 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶，由于经过 KOH 溶液浸泡，表面含有较多的便于挥发的水分，因此前期水分流失较快，在前 200 min 水分流失了近 23.94%；当表面水分流失后，由于

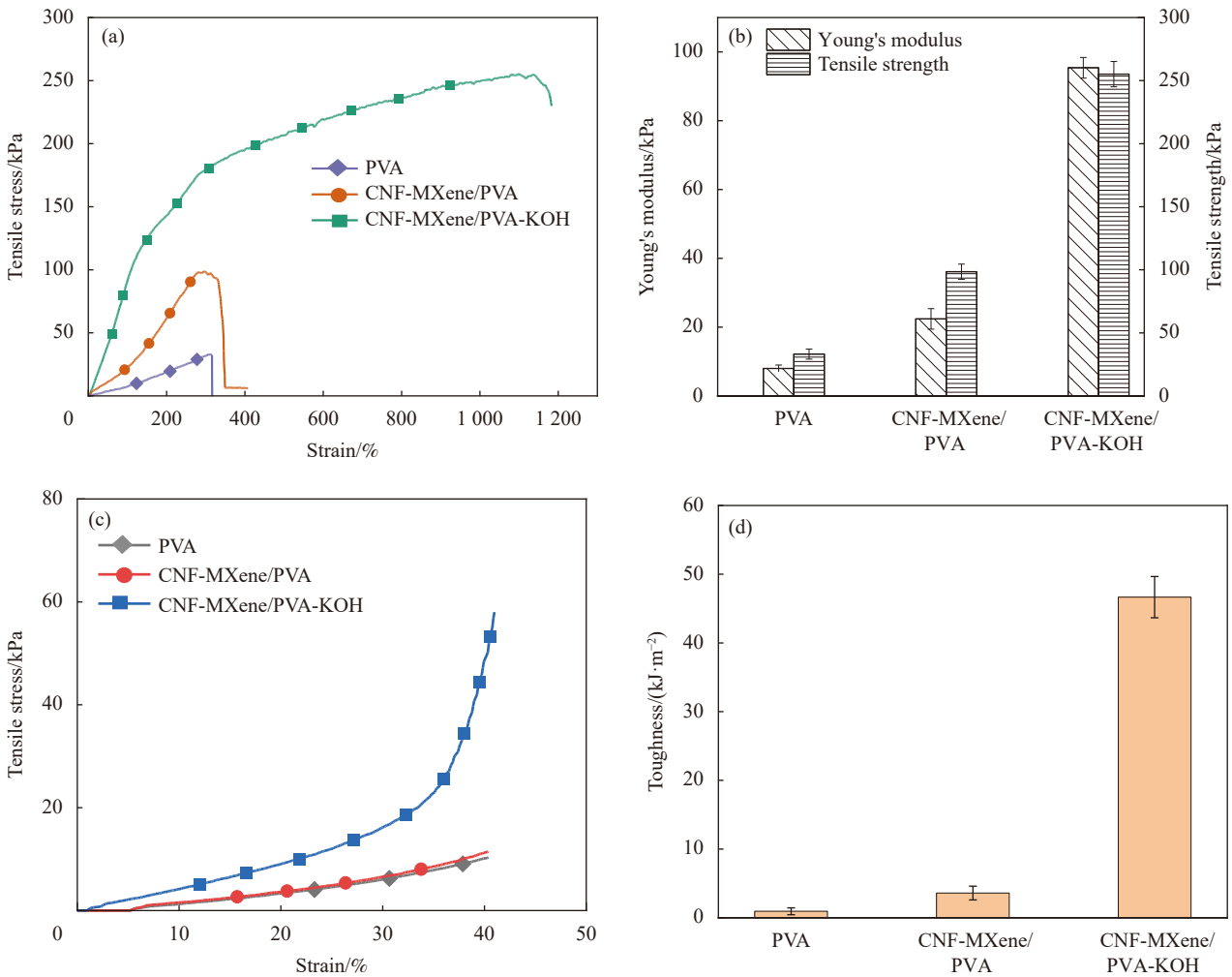


图3 PVA、CNF-MXene/PVA、CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶的拉伸应力-应变曲线 (a)、杨氏模量和拉伸强度 (b)、压缩应力-应变曲线 (c) 与韧性 (d)

Fig. 3 Tensile stress-strain curves (a), Young's modulus and tensile strength (b), compressive stress-strain curves (c) and toughness (d) of PVA, CNF-MXene/PVA and CNF-MXene/PVA-KOH hydrogels

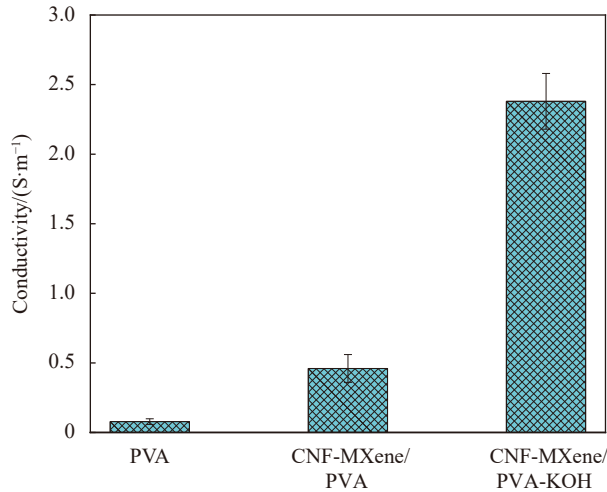


图4 PVA、CNF-MXene/PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶的电导率

Fig. 4 Conductivities of the PVA, CNF-MXene/PVA and CNF-MXene/PVA-KOH hydrogels

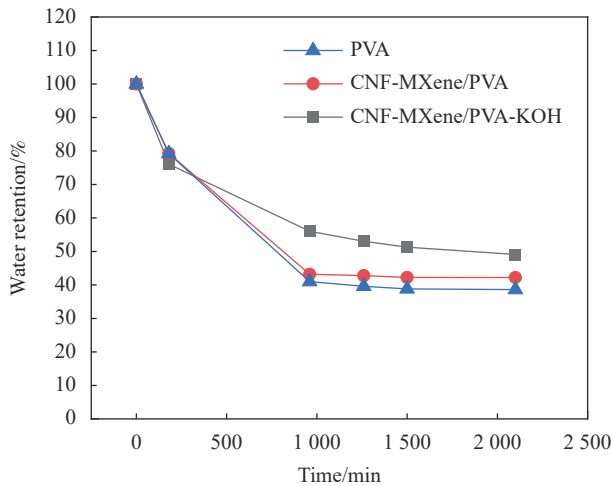


图5 PVA、CNF-MXene/PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶的保水率

Fig. 5 Water retention of the PVA, CNF-MXene/PVA and CNF-MXene/PVA-KOH hydrogels

CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶中离子含量较高, 具有较好的保水性能, 200~1 000 min 水分流失较慢, 2 100 min 后保水率约为 49.1%, 高于 PVA 和 CNF-MXene/PVA 水凝胶在同等时间下的保水率。

2.6 抗冻性能

水凝胶的抗冻性能对于水凝胶基柔性传感器在极端环境下的使用至关重要, 图 6(a) 显示的是 CNF-MXene/PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶的抗冻性能对比, 可以看出, 放置在 -24℃ 的冰箱中 2 h 后, CNF-MXene/PVA 水凝胶被完全冻住, 而 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶仍然具有良好的柔韧性。从图 6(b) 中水凝胶的 DSC 图谱可以看出, PVA 水凝胶的结晶点为 -20.6℃, 这主要是由于 PVA 和水分子之间的氢键作用, 抑制了冰晶的形成, 使 PVA 水凝胶冰点低于 0℃^[28-29]; CNF-MXene/PVA 复合水凝胶的结晶点降低至 -23.9℃, 说明 CNF-MXene 复合物的加入, 进一步增强的体系的氢键作用; 经 KOH 溶液浸泡 1 h 后, CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的结晶点进一步降低至 -37.3℃, 这主要是由于 KOH 的加入使水凝胶内部的盐浓度升高, 且 KOH 溶液中的 OH⁻ 与水凝胶中 PVA 高分子链和 CNFs 上的羟基相互结合, 诱导 PVA 和纤维素上的羟基和羧基电离, 使双网络交联更加牢固, 冰晶的形成更加困难, 使 CNF-MXene/PVA-KOH 复合水凝胶的冰点显著降低^[29]。

2.7 水凝胶基柔性应变/压力传感器

由于该复合水凝胶具有优异的导电性、柔韧

性和可拉伸性能, 因此基于该水凝胶组装了具有应变和压力响应的柔性传感器, 其响应性如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, 该水凝胶基传感器对于不同的拉伸速率具有良好的响应性, 当以较快的速度反复拉伸传感器时, 随传感器长度的伸长, 水凝胶电阻值以较快的速度增加, 相同的变化范围用时较短, 表现在输出信号上频率较快; 当以较慢的速度反复拉伸传感器时, 水凝胶电阻变化较慢, 相同变化范围用时相对较长, 输出信号频率变小。图 7(b) 表明该水凝胶基传感器对其不同拉伸程度所产生的信号也会不同, 当拉伸应变为 20% 时, 相对电阻值变化了 36% 左右; 当拉伸应变为 40% 时, 相对电阻值变化了约 75%。可见, 该复合水凝胶基传感器具有优异的应变响应性。

基于该水凝胶良好的柔韧性和导电性, 由该水凝胶组装的柔性传感器还可以准确地感知外界微小的压力变换, 其响应性结果如图 8 所示。由图 8(a) 可知, 当 100 μL 水滴从 20 cm 的高度自由下落到传感器表面上时, 在极短的时间内可以引起传感器电阻的突变。因此, 该水凝胶基传感器的检测极限质量为 100 mg, 响应时间仅为 225 ms。由于极低的检测极限质量与响应时间, 该传感器可以精确感应不同大小压力的按压, 如图 8(b) 所示, 利用 VHB 胶带将组装好的压力传感器固定在食指顶部, 然后用食指以不同大小的压力按压天平, 结果发现会使传感器产生不同的电阻值变化。由于传感器极高的压力响应灵敏度, 还可以利用

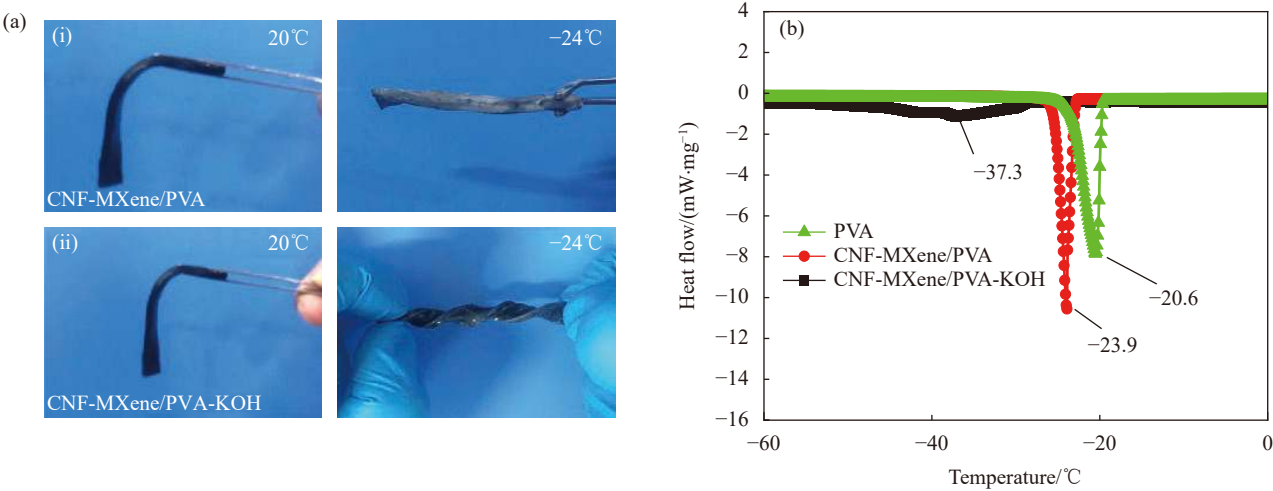


图 6 (a) CNF-MXene/PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶在室温和冷冻后的对比; (b) PVA、CNF-MXene/PVA 与 CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶的 DSC 图谱

Fig. 6 (a) Comparison photos of the CNF-MXene/PVA and CNF-MXene/PVA-KOH hydrogels at room temperature and after freezing; (b) DSC spectra of the PVA, CNF-MXene/PVA and CNF-MXene/PVA-KOH hydrogels

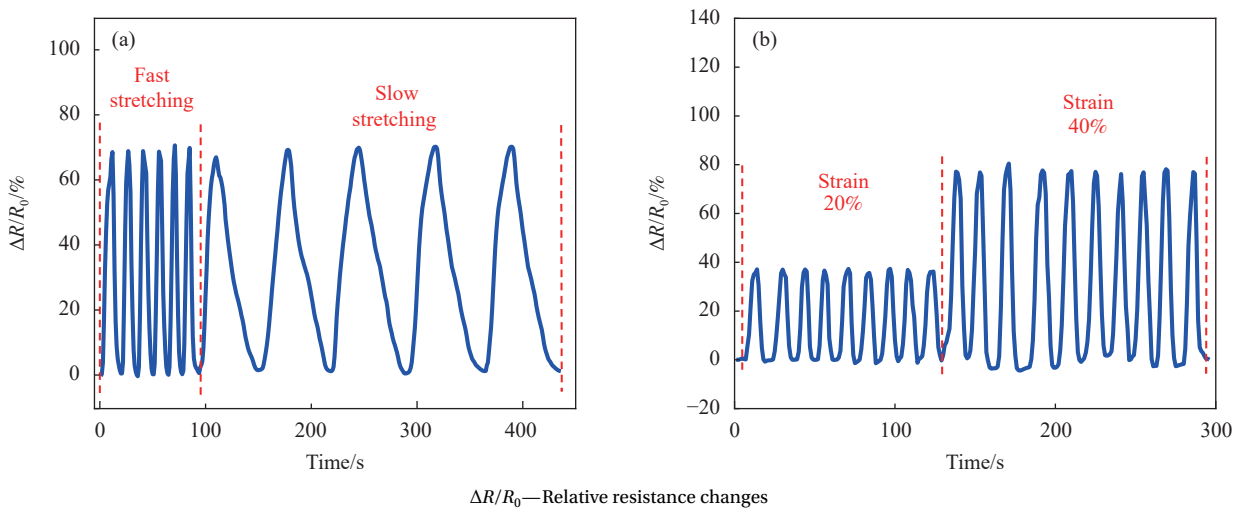


图 7 (a) CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶基传感器对反复慢速与快速拉伸的响应性; (b) 水凝胶传感器对反复 20% 与 40% 拉伸应变的响应性

Fig. 7 (a) Response of the CNF-MXene/PVA-KOH hydrogel-based sensor to repeated slow and fast stretching; (b) Response of the hydrogel-based sensor to loading of 20% and 40% strain

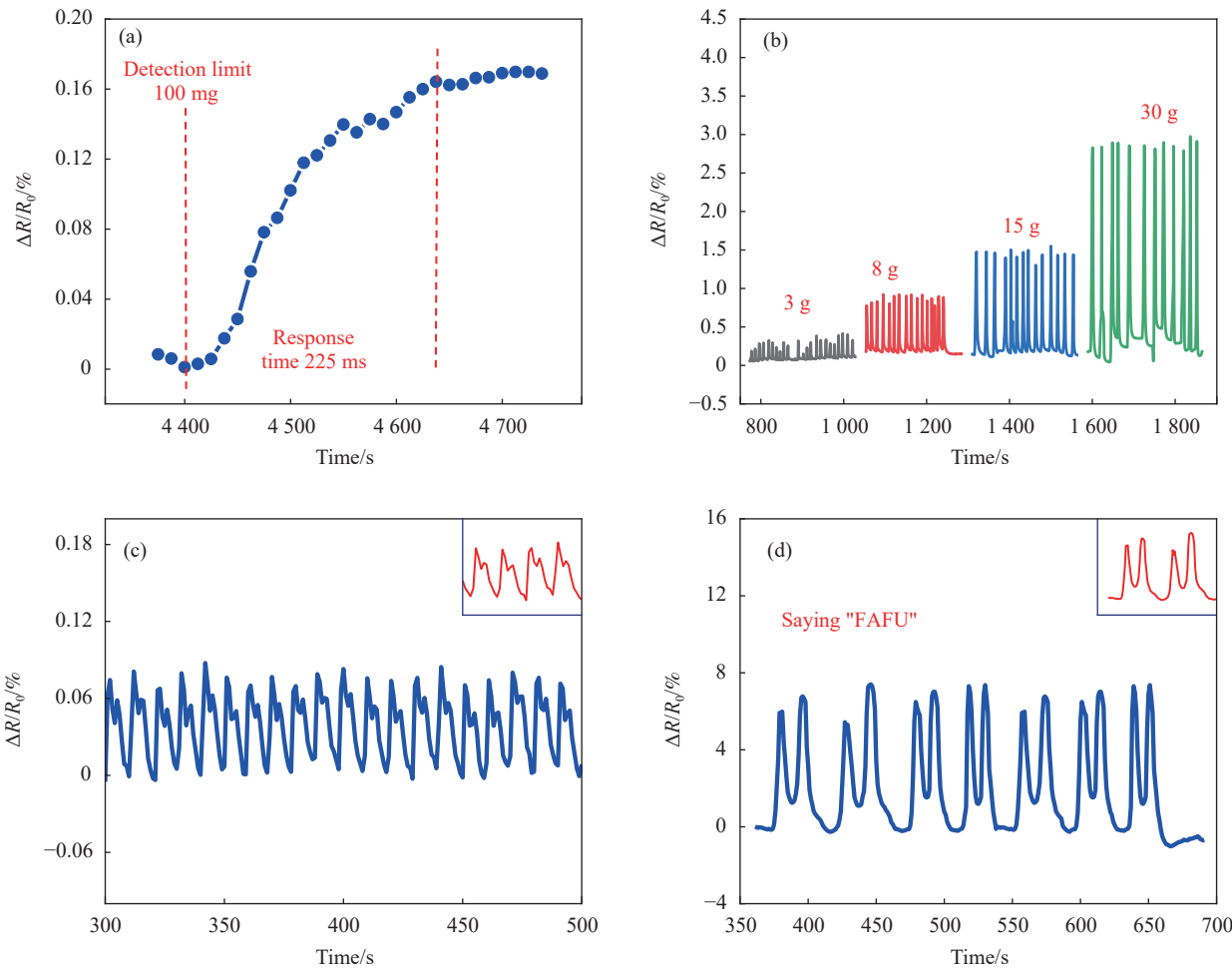


图 8 (a) CNF-MXene/PVA-KOH 水凝胶基传感器对外界质量的响应时间与检测极限; (b) 水凝胶传感器对不同质量压力的响应性; (c) 水凝胶传感器对手腕脉搏跳动的响应性; (d) 水凝胶传感器对说“FAFU”引起的喉咙震动的响应性

Fig. 8 (a) Measurement results of the response time and detection limit of the CNF-MXene/PVA-KOH hydrogel-based sensor; (b) Response of the hydrogel-based sensor to different weights on its surface; (c) Response of the hydrogel-based sensor to the wrist pulse beating; (d) Response of the hydrogel-based sensor to the throat vibration induced by speaking “FAFU”

该传感器识别人体身上的微小震动,如图 8(c)所示,将该传感器贴附于手腕脉搏处,随着脉搏的跳动,可以观察到传感器产生两个明显的电阻值变化特征峰,说明可以利用该传感器实现人体脉搏的实时监控。如图 8(d)所示,将该水凝胶传感器贴附在喉咙处,当开始说“FAFU”时,可以清楚地观察到传感器会产生与检测手腕脉搏所产生的不同的电阻值变化特征峰,这说明该传感器可以有效识别说话引起的喉咙震动。可见,由该水凝胶组装的柔性传感器具有灵敏度极高的应变与压力响应性,可以有效监测人体脉搏跳动与说话时的喉咙震动,在未来的人体健康监测方面具有广阔的应用前景。

3 结 论

(1) 以纳米纤维素 (CNFs)-MXene 复合物为增强填料,聚乙烯醇 (PVA) 为基底,制备 CNF-MXene/PVA 复合水凝胶,进一步通过氢氧化钾溶液处理,提高复合水凝胶的力学性能,并赋予复合水凝胶优异的离子导电性。

(2) 复合水凝胶具有优异的力学性能,其拉伸强度与断裂伸长率可分别达到 255.9 kPa 与 1 098.2%,其韧性也高达 46.7 kJ/m²;同时该复合水凝胶也具有有良好的导电性,其电导率达到 2.38 S/m,并且还具有一定的低温抗冻性能。

(3) 基于该复合水凝胶组装的应变/压力传感器,具有较高的应变与压力响应灵敏度,其检测极限质量为 100 mg,响应时间仅为 225 ms。因此,该传感器可以有效监控人体脉搏与声带微小震动。

参考文献:

[1] YING B, WU Q, LI J, et al. An ambient-stable and stretchable ionic skin with multimodal sensation[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(2): 477-488.

[2] YANG T, WANG W, ZHANG H, et al. Tactile sensing system based on arrays of graphene woven microfabrics: Electromechanical behavior and electronic skin application[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10867-10875.

[3] LIU X, TANG C, DU X, et al. A highly sensitive graphene woven fabric strain sensor for wearable wireless musical instruments[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(3): 477-486.

[4] YANG J, CHEN J, SU Y, et al. Eardrum-inspired active sensors for self-powered cardiovascular system characterization and throat-attached anti-interference voice recognition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1316-1326.

[5] ZHANG M, WANG C, WANG H, et al. Carbonized cotton fabric for high-performance wearable strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1604795.

[6] WANG C, LI X, GAO E, et al. Carbonized silk fabric for ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6640-6648.

[7] AHMED E M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review[J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2): 105-121.

[8] FU G, CHEN Y, CUI Z, et al. Novel hydrogel-derived bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable air cathodes[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6516-6522.

[9] 孙富昌, 潘雨辰, 张云飞, 等. PEDOT: PSS/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸) 导电水凝胶的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1114-1123.

SUN Fuchang, PAN Yuchen, ZHANG Yunfei, et al. Preparation and properties of PSS/poly(acrylamide-methacrylic acid) conductive hydrogel[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1114-1123(in Chinese).

[10] 周益名. 纳米纤维素复合凝胶的制备和表征及其物化性能增强的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.

ZHOU Yiming. Preparation, characterization and enhancement of physicochemical properties of nanocellulosic composite gel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014(in Chinese).

[11] ZHOU Y, WAN C, YANG Y, et al. Highly stretchable, elastic, and ionic conductive hydrogel for artificial soft electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1806220.

[12] 薛雅楠, 韩政学, 李爽然, 等. 纳米材料掺杂型聚乙烯醇双交联复合水凝胶的力-化学性质[J]. *材料导报*, 2019, 33(10): 1745-1751.

XUE Yanan, HAN Zhengxue, LI Shuangran, et al. Mechanical and chemical properties of nanomaterial doped polyvinyl alcohol double crosslinked composite hydrogel[J]. *Materials Review*, 2019, 33(10): 1745-1751(in Chinese).

[13] 徐朝阳, 李健昱, 江向东, 等. MWCNTs增强聚乙二醇-聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1191-1198.

XU Zhaoyang, LI Jianyu, JIANG Xiangdong, et al. Preparation and properties of polyethylene-polyvinyl alcohol composite hydrogel reinforced by MWCNTs[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(6): 1191-1198(in Chinese).

[14] SHEN R, XUE S, XU Y, et al. Research progress and development demand of nanocellulose reinforced polymer composites[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2113.

[15] HUANG S, ZHAO Z, FENG C, et al. Nanocellulose rein-

- forced P(AAm-co-AAc) hydrogels with improved mechanical properties and biocompatibility[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 395-404.
- [16] HU K, HE P, ZHAO Z, et al. Nature-inspired self-powered cellulose nanofibrils hydrogels with high sensitivity and mechanical adaptability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264: 117995.
- [17] XIE Y, ZHENG Y, FAN J, et al. Novel electronic-ionic hybrid conductive composites for multifunctional flexible bioelectrode based on in situ synthesis of poly(dopamine) on bacterial cellulose[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22692-22702.
- [18] 葛文娇. 纳米纤维素增强导电复合水凝胶的构建与性能调控[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- GE Wenjiao. Construction and property regulation of conductive composite hydrogels enhanced by nanocellulose[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019(in Chinese).
- [19] YUE L, XIE Y, ZHENG Y, et al. Sulfonated bacterial cellulose/polyaniline composite membrane for use as gel polymer electrolyte[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145: 122-131.
- [20] 韩景泉, 王慧祥, 岳一莹, 等. 纤维素纳米纤丝-碳纳米管/聚乙烯醇-硼酸盐复合导电水凝胶[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(10): 2312-2320.
- HAN Jingquan, WANG Huixiang, YUE Yiyang, et al. Cellulose nanofiber-carbonnanotubes/polyvinyl alcohol-borate composite conductive hydrogel[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(10): 2312-2320(in Chinese).
- [21] HE P, GUO R, HU K, et al. Tough and super-stretchable conductive double network hydrogels with multiple sensations and moisture-electric generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128726.
- [22] 韩景泉, 丁琴琴, 鲍雅倩, 等. 纤维素纳米纤丝增强导电水凝胶的合成与表征[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(1): 84-89.
- HAN Jingquan, DING Qinqin, BAO Yaqian, et al. Synthesis and characterization of cellulose nanofiber reinforced conductive hydrogel[J]. *Transactions of the Chinese Society of Forestry Engineering*, 2017, 2(1): 84-89(in Chinese).
- [23] 王操宇. 过渡金属碳/氮化物(MXene)复合材料在柔性金属锂电池中的应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- WANG Caoyu. Application of transition metal carbon/nitride (MXene) composites in flexible metal lithium battery[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020(in Chinese).
- [24] 王昕. MXene基超级电容器电极材料的制备与电化学性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- WANG Xin. Preparation and electrochemical properties of MXene based supercapacitor electrode materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020(in Chinese).
- [25] ZHOU B, ZHANG Z, LI Y, et al. Flexible, robust, and multifunctional electromagnetic interference shielding film with alternating cellulose nanofiber and MXene layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4895-4905.
- [26] XIN W, XI G Q, CAO W T, et al. Lightweight and flexible MXene/CNF/silver composite membranes with a brick-like structure and high-performance electromagnetic-interference shielding[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(51): 29636-29644.
- [27] 卢麒麟. 基于纳米纤维素的超分子复合材料与杂化材料的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2016.
- LU Qilin. Study on supramolecular composites and hybrid materials based on nanocelluloses[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2016(in Chinese).
- [28] HUANG S, HOU L, LI T, et al. Antifreezing hydrogel electrolyte with ternary hydrogen bonding for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2110140.
- [29] YANG Y, YANG Y, CAO Y, et al. Anti-freezing, resilient and tough hydrogels for sensitive and large-range strain and pressure sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126431.