



纳米银/纳米纤维素复合抗菌应变响应性水凝胶

王钦雯 王雯君 陈玟锦 唐爱民

Silver nanoparticle/nanocellulose composites antibacterial strain-responsive hydrogels

WANG Qinwen, WANG Wenjun, CHEN Wenjin, TANG Ai'min

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231125.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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>

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>

基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

复合材料学报. 2020, 37(9): 2105–2116 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002>

纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合薄膜的制备及应变响应性能

Preparation and strain sensitive performance of cellulose nanofiber-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(11): 2735–2742 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200306.003>

纳米纤维素对两性蠕虫胶束线性黏弹性的影响

Effect of nanocellulose on linear viscoelastic behavior of zwitterionic wormlike micelle

复合材料学报. 2019, 36(2): 514–521 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180328.004>

负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用

Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite

复合材料学报. 2021, 38(9): 3016–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231125.001

纳米银/纳米纤维素复合抗菌应变响应性水凝胶



分享本文

王钦雯*, 王雯君, 陈玟锦, 唐爱民

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 基于纳米银颗粒 (AgNPs) 的抗菌导电水凝胶在可穿戴设备、电子皮肤、生物传感器等领域有重要应用, 其绿色制造是目前的研究热点之一。纳米纤维素 (CNF) 因其独特的物理化学性质, 在智能水凝胶的制备与应用中得到越来越多的关注。将 AgNPs 与 CNF 复合并应用到水凝胶中, 有望制备具有良好力学性能的抗菌水凝胶, 对水凝胶在智能可穿戴领域中的应用具有重要的指导意义。本文首先以 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 氧化纳米纤维素 (TOCNF) 为复合基材, AgNO_3 为银源, 通过水热法原位复合制备 Ag-CNF 复合材料。随后, 将 Ag-CNF 和单宁酸 (TA) 作为功能性添加剂引入聚丙烯酰胺 (PAM) 水凝胶中, 制备了具有良好拉伸性能、粘附性、抗菌性和紫外屏蔽性的 Ag-CNF/PAM 水凝胶, 并将 Ag-CNF/PAM 水凝胶封装制备成应变响应传感设备, 研究其电学和传感性能。Ag-CNF/PAM 水凝胶在 100% 的应变循环下能够保持稳定重复的电信号输出, 也能够用于手腕动作和头部动作的动作检测, 在应变响应传感领域具有良好的应用前景。

关键词: 纳米纤维素; 纳米银颗粒; 水凝胶; 抗菌; 应变响应传感器

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)10-5549-12

Silver nanoparticle/nanocellulose composites antibacterial strain-responsive hydrogels

WANG Qinwen*, WANG Wenjun, CHEN Wenjin, TANG Ai'min

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The antibacterial and conductive hydrogels based on silver nanoparticles (AgNPs) have important applications in wearable devices, electronic skin, biosensors, and other areas, and their green manufacturing is currently the focus of much research. Nanocellulose (CNF) has attracted more attention relating to the preparation and application of the smart hydrogels due to its unique physico-chemical properties. When AgNPs are combined with CNF and applied to hydrogels, it is expected to lead to fabrication of antibacterial hydrogels with good mechanical properties, which has guiding significance for the application of hydrogels in the area of intelligent wearable systems. In the present study, Ag-CNF composites were in situ synthesized using 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidoxyl (TEMPO)-oxidized CNF (TOCNF) as a composite substrate and AgNO_3 as a source of silver. Ag-CNF and tannic acid (TA) were introduced to polyacrylamide (PAM) hydrogels as functional additives to prepare the Ag-CNF/PAM hydrogel with good tensile properties, adhesion, antibacterial properties, and UV-shielding properties. The Ag-CNF/PAM hydrogels were then packaged into a strain-responsive sensor. The electrical and sensing properties were studied. Ag-CNF/PAM hydrogels can maintain stable and repeated electrical output under 100% strain cycle and can also be used for wrist motion and head motion detection, which has potential for use as a strain-responsive sensor.

收稿日期: 2023-11-14; 修回日期: 2023-12-11; 录用日期: 2023-12-18; 网络首发时间: 2023-12-26 14:20:04

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231125.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51875214)

National Natural Science Foundation of China (51875214)

通信作者: 王钦雯, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纸张及其他承印材料的印刷适性、适用于喷墨印刷的纳米纤维素油墨及环保型印刷油墨的开发及应用 E-mail: qwwang@scut.edu.cn

引用格式: 王钦雯, 王雯君, 陈玟锦, 等. 纳米银/纳米纤维素复合抗菌应变响应性水凝胶 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5549-5560.

WANG Qinwen, WANG Wenjun, CHEN Wenjin, et al. Silver nanoparticle/nanocellulose composites antibacterial strain-responsive hydrogels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5549-5560(in Chinese).

Keywords: CNF; AgNPs; hydrogel; antibacterial; strain-responsive sensor

随着科学技术的发展,智能可穿戴设备已被广泛地应用于人们健康监测和人机交互领域当中^[1-3]。水凝胶是高度水化的物理^[4]或化学^[5]交联的三维网络,通过结构和组分设计可赋予水凝胶生物相容性、高延展性、强粘附力和导电性能,因此,水凝胶被认为是智能可穿戴设备的理想材料^[6-8]。制造能够自行传导电流的导电水凝胶,通过电阻变化实现对水凝胶形变的响应,可用于人体行为监测的运动传感器,实现对大运动(如关节弯曲)和小运动(如脉搏、呼吸等)的监测^[9]。

传统的水凝胶因力学性能较差和功能单一,逐渐无法满足水凝胶应用的需求,为了制备符合传感要求的水凝胶材料,通常会在水凝胶体系中引入各种添加剂对水凝胶的力学性能和功能性应用进行调控^[10-12]。纳米纤维素(CNF)是一种力学性能良好、生物相容性高的绿色可再生材料,在造纸、电学器件、组织工程以及药物输送等领域有着广阔的应用前景^[13-16]。CNF具有高长径比会形成强的物理缠结作用,氢键相互作用也促使纤维素形成三维网络结构,能够形成具有良好力学性能的水凝胶^[17]。同时,CNF表面存在丰富的电荷,可以通过静电或氢键方式与其他凝胶组分相互作用,调控水凝胶的物理性能^[5]。

一般来说,水凝胶中的水含量占其自身质量的90%左右^[18],由于其高含水量和亲水性,水凝胶具有类似于细胞生存环境的空隙^[19-20],容易造成细菌滋生,增加水凝胶传感设备的更换频率,缩短设备的使用寿命,对人体健康构成威胁。因此,应在满足力学性能的基础上再通过功能性组分的引入赋予水凝胶抗菌性,从而使得水凝胶能够更广泛地应用在各个领域中。纳米银颗粒(AgNPs)因其广谱抗菌性、持久性、热稳定性好等优势被广泛应用于抗菌复合材料中^[21-24]。Shin等^[25]使用甲醛还原制备AgNPs,并与海藻酸钠复合制备了一种抗菌水凝胶。负载AgNPs的凝胶对动物细胞的活性明显下降,使得抗菌凝胶在各种皮肤表面应用时,能在防止细菌感染的同时最大限度地减少皮肤损伤。

在纳米银材料的绿色合成中,通过化学改性在CNF表面引入大量带有负电荷的羧基,通过静电排斥赋予CNF优异稳定和分散性能^[26-27]。此外,其还原性末端基具有还原金属前体溶液的作用,

可以通过亲核相互作用形成均匀的纳米颗粒,可以成为纳米颗粒的载体^[28],还原形成稳定且均匀分散的纳米银/纳米纤维素复合材料(Ag-CNF)。因此通过将Ag-CNF和其他功能添加剂引入水凝胶,能够提高水凝胶的力学性能并赋予其抗菌性能和其他功能性,对水凝胶在智能可穿戴领域的应用具有重要的指导意义。

本文以CNF、AgNPs和单宁酸(TA)为功能添加剂,以丙烯酰胺(AM)为聚合物单体,制备具有良好拉伸性能、粘附性能、紫外屏蔽性能以及抗菌性能的水凝胶。对水凝胶的粘附性能、紫外屏蔽性能和抗菌性能进行了测试。最后将封装制备成应变响应传感器,研究其应变响应灵敏性和稳定性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

漂白桉木浆(浆板),购自华邦古楼新材料有限公司;2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO,98%),购自Sigma-Aldrich化学试剂公司;溴化钠(分析纯)、溴化钾(光谱纯),购自天津科密欧有限公司;单宁酸(TA)、次氯酸钠(NaClO,10wt%),购自广州化学试剂厂;NaOH(固体),购自天津市福晨化学试剂厂;硝酸银(分析纯),购自广州市东征化玻仪器有限公司;丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵(APS)、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(MBA),购自上海麦克林生化科技有限公司;大肠杆菌(ATCC 43894)、金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)、LB肉汤(粉末)、技术琼脂粉(粉末)、PBS缓冲液(粉末),购自广东环凯微生物科技公司。去离子水由实验室去离子水机制备。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米银/纳米纤维素复合材料的制备

本文以TEMPO氧化纳米纤维素(TOCNF)为载体和分散剂,在碱性条件下通过水热法制备Ag-CNF。在1wt%TOCNF分散液中逐滴加入200 mmol/L AgNO₃溶液,使用0.5 mol/L的NaOH溶液和HCl溶液调节体系pH=10.5,并在80℃下恒温反应1 h。反应完成后将产物置于去离子水中透析48 h以获得Ag-CNF。反应全程避光操作,Ag-CNF避光保存以备后续测试。

1.2.2 Ag-CNF/聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶的制备

Ag-CNF/PAM水凝胶使用一锅法合成。在烧杯

中加入 30wt% 含量的 Ag-CNF (1wt%)、20wt%AM 和去离子水, 并搅拌溶解 AM。待溶解完成后, 先加入 0.05wt% 的 TA (10 mg/mL) 溶液, 后依次加入 MBA (8 mg/mL) 溶液 (AM 含量的 0.1wt%) 和 APS (40 mg/mL) 溶液 (AM 含量的 1wt%)。搅拌 10 min 后在真空干燥箱中除去溶液中的气泡, 完成 Ag-CNF/PAM 水凝胶前驱液的制备。将 Ag-CNF/PAM 水凝胶前驱液注入尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm 的亚克力模具中, 在 70℃ 的烘箱中静置固化 40 min, 通过热引发 AM 和 MBA 共聚合形成 Ag-CNF/PAM 水凝胶。将水凝胶从模具剥离后浸泡在去离子水中 48 h (每 12 h 更换一次去离子水), 以去除残留试剂, 最后将其冷冻干燥后保存在 4℃ 的冰箱中以备后续实验。

1.2.3 应变响应传感器的制备

制备的 Ag-CNF/PAM 水凝胶的尺寸约为 50 mm×10 mm×2 mm。将两片裁剪为 10 mm×10 mm 的铜片贴合到 Ag-CNF/PAM 水凝胶两端, 在铜片处通过两根导线引出便于电极连接并使用 3M VHB 胶带对水凝胶进行封装, 制备基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器。

1.3 实验测试与表征

1.3.1 UV-vis 表征

使用紫外-可见分光光度计 (HP-8453, 美国 Agilent 公司) 表征 AgNO_3 溶液、TOCNF、 AgNO_3 -TOCNF 溶液和 Ag-CNF 的紫外吸收光谱。测试背景为去离子水, 扫描范围为 200~800 nm。使用紫外-可见分光光度计对 PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的紫外-可见光透射光谱进行测试。测试背景为空气, 扫描范围为 200~800 nm。

1.3.2 微观形貌表征

使用原子力显微镜 (AFM, Bruker, Germany) 对分散的 TOCNF 和 Ag-CNF 的微观形貌进行观察。使用冷冻干燥机 (SCIENTZ-12N, 宁波新芝生物科技股份有限公司), 通过冷冻干燥去除 Ag-CNF/PAM 水凝胶中的水分获得干燥样品。使用 FE-SEM (Merline, 德国蔡司公司) 观察水凝胶的微观形貌。

1.3.3 FTIR 表征

使用傅里叶变换红外光谱仪 (TENSOR27, 德国布鲁克公司) 对丙烯酰胺、单宁酸、Ag-CNF 以及 PAM 水凝胶和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的化学结构进行表征。

1.3.4 拉伸性能测试

使用 50 mm×10 mm×2.0 mm 的 Ag-CNF/PAM

水凝胶在装配了 100 N 传感器的单轴拉伸试验机 (Tensile 100 N, 济南法恩试验仪器有限公司) 上进行拉伸性能测试。以 100 mm/min 的加载速率进行拉伸实验, 记录水凝胶拉伸过程中的应力 (σ)-应变 (ε) 曲线。水凝胶的韧性 T (kJ/m³) 被定义为断裂前单位体积吸收的能量, 可通过应力-应变曲线的积分面积计算^[29], 如下式所示:

$$T = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

其中, ε_0 和 ε_m 分别对应初始应变和断裂应变。

1.3.5 粘附性能测试

通过剪切法测试 Ag-CNF/PAM 水凝胶对 A4 纸的粘附性能。将水凝胶裁剪为 10 mm×10 mm×2 mm 的方块, 夹在两片基材之间使其完全接触。使用单轴拉伸试验机以 10 mm/min 的加载速度使两片基材发生分离。通过计算最大试验力与接触面积的比值可获得 Ag-CNF/PAM 水凝胶的粘附强度。通过重复粘附剪切实验测试 Ag-CNF/PAM 水凝胶的粘附稳定性。

1.3.6 电学性能测试

Ag-CNF/PAM 水凝胶的电学性能测试包括水凝胶的电导率测定和应变响应性。使用电化学工作站 (CHI604E, 上海辰华), 在交流阻抗模式下 (AC 模式) 测试样品的电阻。Ag-CNF/PAM 水凝胶的电导率由下式计算:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (2)$$

其中: σ 为电导率 (S/m); L 和 S 分别为样品厚度 (m) 和测试面积 (m²); R 是样品的电阻 (Ω)。

在 $i-t$ 模式下测试样品的应变响应性。测试电压设置为 3 V, 将 t 时对应的电流 i 由欧姆公式转换为电阻 R_t 。从而 Ag-CNF/PAM 水凝胶的电阻变化率由下式计算:

$$\Delta = \frac{R_t - R_0}{R_0} \times 100\% \quad (3)$$

其中, R_0 为水凝胶初始状态的电阻。

1.3.7 抗菌性能测试

Ag-CNF/PAM 水凝胶的抗菌性能测试参考标准 GB/T 20944.3—2008^[30], 采用接触振荡培养法测试水凝胶对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的抗菌效果。将细菌接种至 LB 肉汤培养液中, 在 200 r/min 和 37℃ 条件下的恒温摇床中培养 24 h; 取 50 μL 细菌悬液转移至 PBS 缓冲盐溶液, 同时加入一定质量的 Ag-CNF/PAM 水凝胶,

总体积为 20 mL；将混合液继续在 200 r/min 和 37℃ 条件下的恒温摇床中培养 24 h 后，移取 100 μL 混合培养液进行涂布，待培养皿表面无水珠颗粒后，包覆封口膜倒置于 37℃ 的恒温培养箱中孵育培养 24 h 并观测细菌的生长情况。

2 结果与讨论

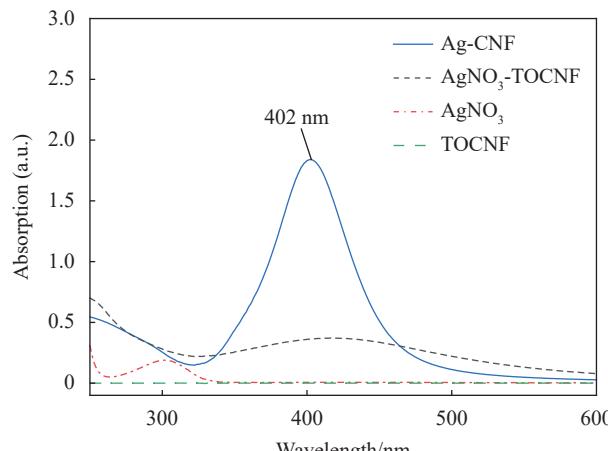
2.1 纳米银颗粒的合成分析

2.1.1 Ag-CNF 的 UV-vis 分析

由于量子尺寸效应，AgNPs 在紫外-可见光范围内能够形成特征吸收峰。AgNO₃、TOCNF、AgNO₃-TOCNF 溶液和 Ag-CNF 吸收光谱如图 1 所示。可知，与 AgNO₃ 溶液、AgNO₃-TOCNF 溶液和 TOCNF 相比，Ag-CNF 在 402 nm 处出现明显的吸收峰，表明纳米银以颗粒的形态存在。

2.1.2 Ag-CNF 的 AFM 分析

图 2(a) 为 TOCNF 的 AFM 图像，TOCNF 稀释后呈分散纤维状，样品上无颗粒物。图 2(b) 为 Ag-

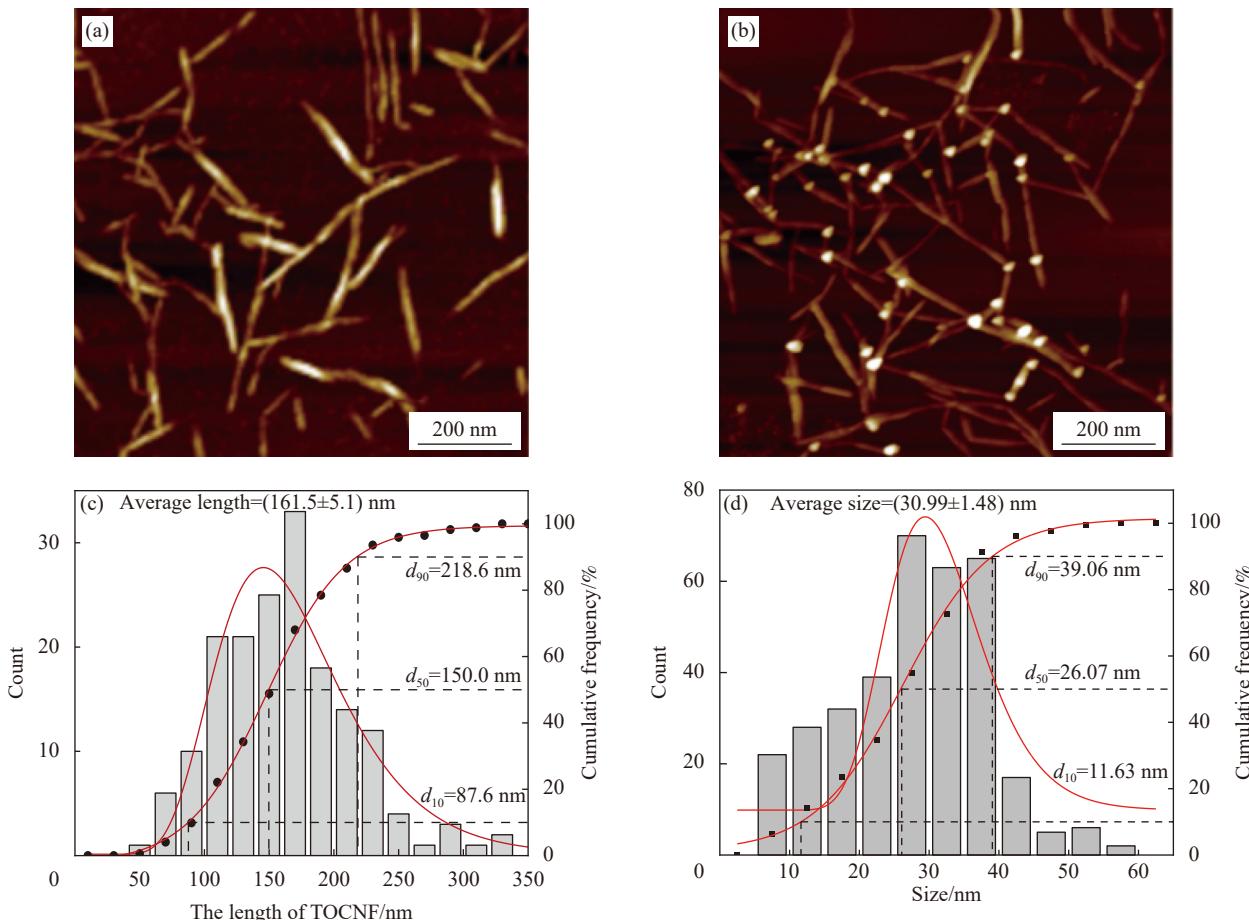


TEMPO—2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidoxyl

图 1 AgNO₃、TEMPO 氧化纳米纤维素 (TOCNF)、AgNO₃-TOCNF 和 Ag-CNF 的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of AgNO₃ solution, TEMPO-oxidized nanocellulose (TOCNF), AgNO₃-TOCNF and Ag-CNF

CNF 的 AFM 图像，由于 TOCNF 上具有丰富的羟基，增大了纤维素表面的电荷密度，产生静电斥



d_{10} , d_{50} , d_{90} —TOCNF with length less than 87.6 nm, 150.0 nm and 218.6 nm accounted for 10%, 50% and 90% of the total amount in the sample

图 2 TOCNF (a) 和 Ag-CNF (b) 的 AFM 图像以及 TOCNF 长度统计 (c) 和纳米银颗粒 (AgNPs) 的粒径统计 (d)

Fig. 2 AFM images of TOCNF (a) and Ag-CNF (b), the length statistic of TOCNF (c) and the particle size statistics of silver nanoparticles (AgNPs) (d)

力, 使得 AgNPs 能够分散在溶剂中而不发生较大颗粒的聚集。

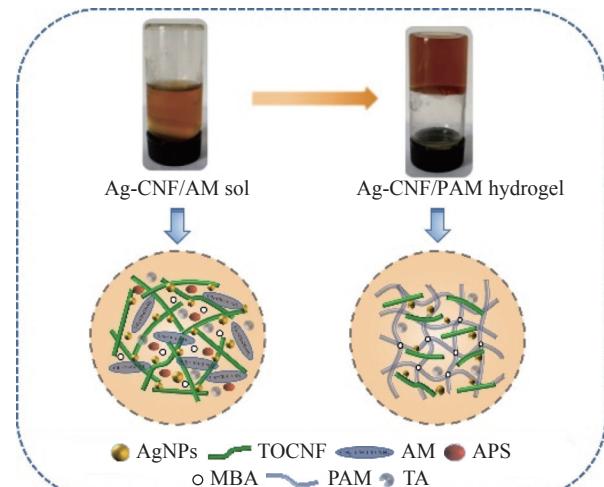
对 TOCNF 和 AgNPs 的粒径进行测量和统计。由图 2(c) 可知, TOCNF 的长度分布在 50~350 nm 范围内, 其平均长度为 161.5 nm。由图 2(d) 可知, 所制备的 AgNPs 粒径大约为 30.99 nm。

2.2 Ag-CNF/PAM 水凝胶的制备与表征

2.2.1 Ag-CNF/PAM 水凝胶的制备

图 3 为 PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的制备示意图。将 AM 单体和功能性添加剂 Ag-CNF 和 TA 的水凝胶前驱溶液在 70°C 下热引发 60 min 制备 Ag-CNF/PAM 水凝胶, 通过共聚合, Ag-CNF 和 TA 均匀分布在 PAM 网络基质中。

水凝胶的实物图如图 4 所示。图 4(a) 显示加入 Ag-CNF 和 TA 等功能添加剂制备的 Ag-CNF/PAM 水凝胶样品具有良好的透明性, 将凝胶放置在写有“SCUT”字样的 A4 纸上, 能够清楚地透过凝胶样品看到字迹。制备的 Ag-CNF/PAM 水凝胶具



APS—Ammonium persulphate; MBA—N, N'-methylene diacrylamide; TA—Tannic acid; AgNPs—Ag nanoparticles

图 3 聚丙烯酰胺 (PAM) 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的制备示意图

Fig. 3 Schematic representation of the preparation of polyacrylamide (PAM) and Ag-CNF/PAM hydrogels

有良好的柔韧性和韧性, 能够被扭转 (图 4(b))、打结 (图 4(c)), 还可以悬挂起 50 g 重的砝码 (图 4(d))。

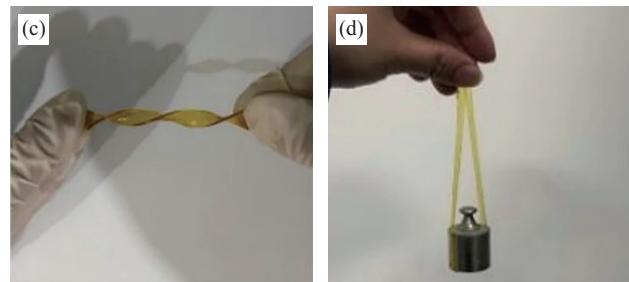
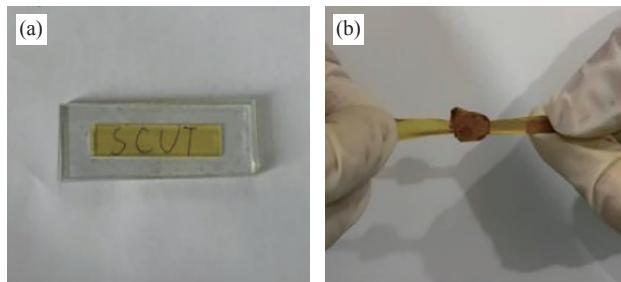


图 4 Ag-CNF/PAM 水凝胶 (a)、扭转 (b)、打结 (c) 以及承重 (d) 的实物图

Fig. 4 Real photos of Ag-CNF/PAM hydrogel (a), twisting (b), knotting (c), and bearing (d)

对制备 Ag-CNF/PAM 水凝胶的原料、纯 PAM 水凝胶和 Ag-CNF/PAM 水凝胶进行了 FTIR 测试, 测试结果如图 5 所示。AM 经过共聚合形成 PAM 水凝胶的过程中, 3 400 cm⁻¹ 附近的双峰转变为肩峰, 而 1 600 cm⁻¹ 附近的双峰则转变为单峰。对比 PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的 FTIR 图谱, TOCNF 和 TA 分子链上丰富的羟基使得 PAM 在 3 400 cm⁻¹ 附近的肩峰进一步弱化, 转变为—OH 为主的吸收峰。另外, TOCNF 上的羧基使得 1 600 cm⁻¹ 的吸收峰变得更尖锐。综合原料、PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的 FTIR 图谱的变化, 证明了 TOCNF 和 TA 等功能性组分成功分散到 PAM 聚合物基质中。

2.2.2 Ag-CNF/PAM 水凝胶的微观形貌分析

图 6(a) 和图 6(b) 为 Ag-CNF/PAM 水凝胶的表

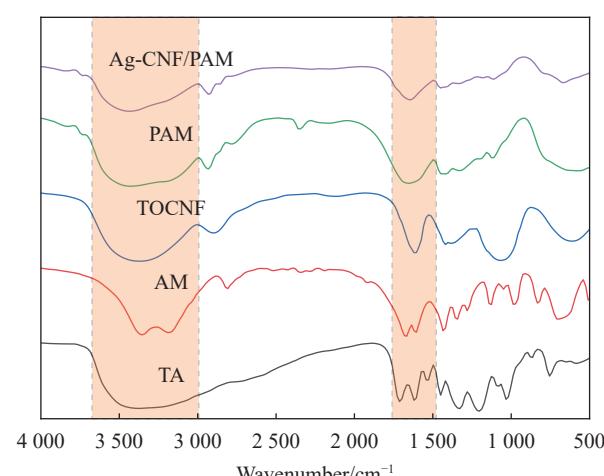


图 5 TOCNF、AM、TA、PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of TOCNF, AM, TA, PAM and Ag-CNF/PAM hydrogels

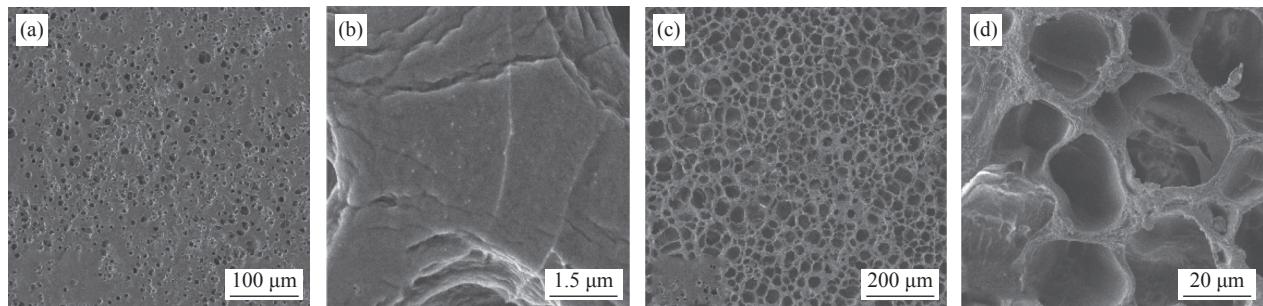


图 6 Ag-CNF/PAM 水凝胶的表面 ((a), (b)) 和横截面 ((c), (d)) 的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of surface ((a), (b)) and cross-sections ((c), (d)) of Ag-CNF/PAM hydrogels

面貌, 水凝胶表面分布着 2~17 μm 左右的孔结构。在较大的放大倍数 (15.0 K) 下, 凝胶表面能够观察到 20 nm 左右的纳米银颗粒。

观察 Ag-CNF/PAM 水凝胶的横截面 (图 6(c) 和图 6(d)) 发现, 水凝胶内部孔径分布较均匀, 孔径的范围约为 30~50 μm , 均匀分布的孔结构表面水凝胶中的 PAM 网络在空间上分布均匀。

2.2.3 Ag-CNF/PAM 水凝胶粘附性能分析

合适的粘附力使水凝胶在作为应变传感器时可以与被测基体充分接触, 有助于最大程度的反映真实的应变, 提高应变传感的检测精度。TA 是一种来源于植物的天然多酚, 在植物中的作用是保护植物免受捕食者的侵害, 具有抗菌、抗氧化、抗过敏等特性, 能够与其他材料发生氢键、离子键和配位等多种相互作用从而粘附在各种基材上^[31-32]。研究表明, TA 用于生物医学应用的水凝胶材料没有毒性^[33], 具有良好的生物相容性, 在生物医学中有广泛的应用。TA 的引入赋予 Ag-CNF/PAM 水凝胶一定的粘附能力。如图 7 所示, 制备的 Ag-CNF/PAM 水凝胶可以粘附在不同的基

材上, 包括皮肤、木材、硅胶、塑料、玻璃和聚四氟乙烯等。

纸张的主要成分为纤维素, 拥有丰富的羟基, 可与 TA 上的邻苯二酚基团相互作用, 从而展现出较高的粘附强度。以 A4 纸作为基底, 对比了不同 AM 含量和不同 TA 含量的 Ag-CNF/PAM 水凝胶的粘附剪切强度。如图 8 所示, 随着 AM 和 TA 含量的提高, Ag-CNF/PAM 水凝胶对 A4 纸的粘附强

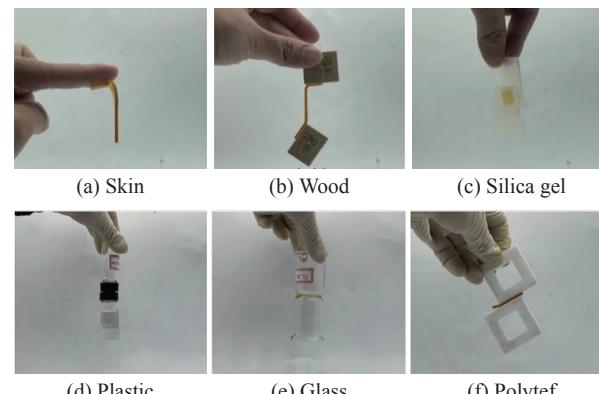


图 7 Ag-CNF/PAM 水凝胶对不同基材的粘附图片

Fig. 7 Photos of Ag-CNF/PAM hydrogel adhesion to different substrates

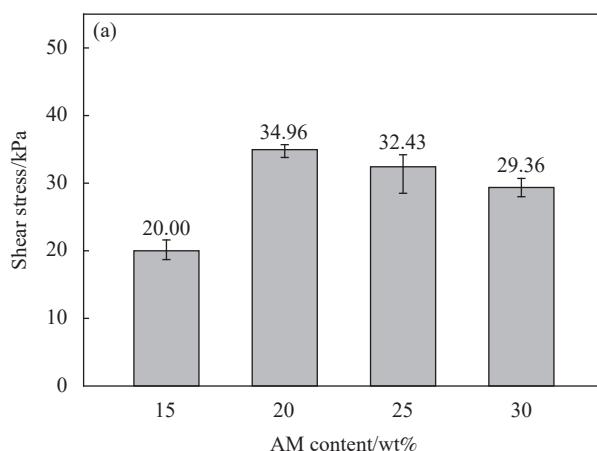


图 8 不同 AM 含量和 TA 含量的 Ag-CNF/PAM 水凝胶对纸张的粘附剪切应力对比

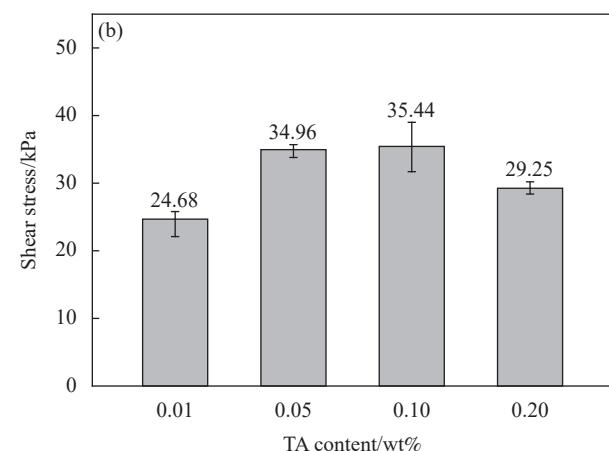


Fig. 8 Comparison of adhesive shear stress of Ag-CNF/PAM hydrogels with different AM and TA contents

度先提高后下降, 变化趋势相似, 因此可以推断Ag-CNF/PAM水凝胶的粘附性不仅与TA上丰富的基团有关, 还与水凝胶本身的弹性模量相关。由上述实验结果可知, AM含量为20wt%, TA含量为0.05wt%的Ag-CNF/PAM水凝胶在具有良好力学性能的同时能保持较高的粘附强度。

进一步选择铜片、玻璃片、亚克力板、硅胶板和便签纸作为基材对Ag-CNF/PAM水凝胶的重复粘附性能进行了测试, 结果如图9所示。由图可知Ag-CNF/PAM水凝胶对铜片、亚克力、玻璃、硅胶和标签纸的初始粘附强度逐渐增大。根据测试结果可以看出, Ag-CNF/PAM水凝胶对铜片的粘附强度较低, 这可能是由于TA本身含量较低, 与铜片之间的相互作用较弱。随着重复粘附次数的增大, Ag-CNF/PAM水凝胶对基材的粘附强度逐渐下降, 其中下降幅度最大的为标签纸的50.8%, 但与其他基底相比, 其8.80 kPa的粘附剪切强度仍处于较高的水平。结果表明, Ag-CNF/PAM水凝胶对这些不同的基底具有良好的重复粘附性。

2.2.4 Ag-CNF/PAM水凝胶的拉伸性能分析

在水凝胶的设计中, 构成水凝胶的组分和制备条件是影响水凝胶物理和化学性质的主要因素。在AM含量为20wt%, Ag-CNF用量为30wt%, 固化温度为80°C, 固化时间为40 min的条件下制备了不同TA含量的Ag-CNF/PAM水凝胶, 并对其拉伸性能进行了测试, 结果如图10所示。

可知, TA含量的增加显著降低了Ag-CNF/PAM水凝胶的弹性模量, 这可能由于TA具有较强的还原性, 在Ag-CNF/PAM水凝胶制备过程中会加

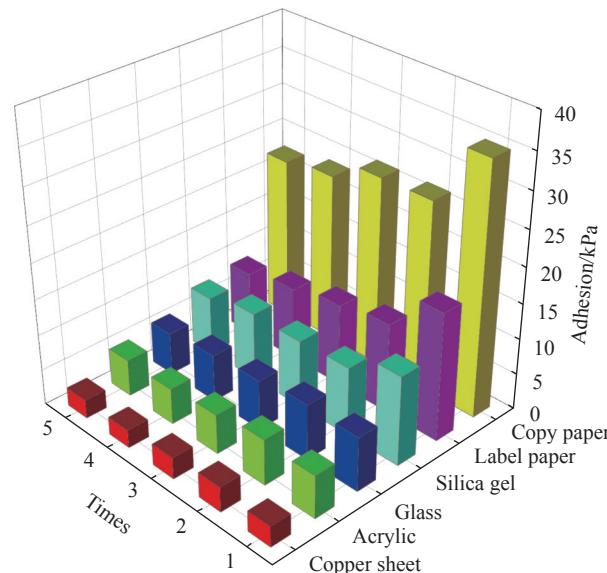


图9 Ag-CNF/PAM水凝胶对不同基底的重复粘附测试

Fig. 9 Repeated adhesion test of Ag-CNF/PAM hydrogel to different substrates

快具有强氧化性的APS的分解速度, 从而阻碍PAM网络的成形, 造成弹性模量的下降。TA的添加能够赋予Ag-CNF/PAM水凝胶一定的粘附性, 随着TA含量的提高, 其粘附性和柔韧性增加, 但其成形性也逐渐变差。实验数据表明, 在AM含量为20wt%、Ag-CNF用量为30wt%、TA含量为0.05wt%、固化温度为70°C以及固化时间为40 min条件下制备的Ag-CNF/PAM水凝胶力学性能最好, 其拉伸断裂应变和应力可达1368.53%和107.64 kPa, 其弹性模量和韧性分别为13.84 kPa和679.74 kJ/m³, 所制备的AP水凝胶的拉伸断裂应力高于其他复合水凝胶62.8%^[34]。

由上述实验结果可知, AM含量为20wt%,

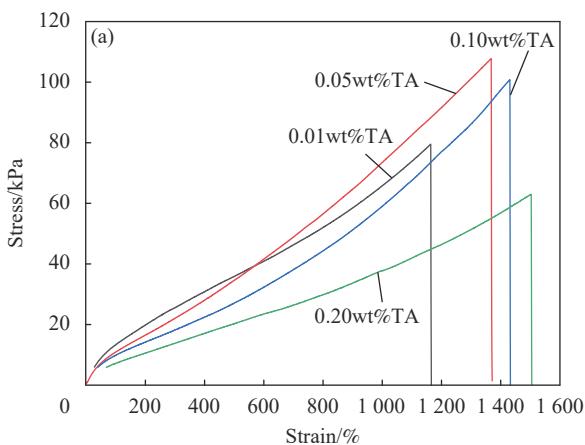


图10 不同TA含量的Ag-CNF/PAM水凝胶的应力-应变曲线(a)和对应的性能参数(b)

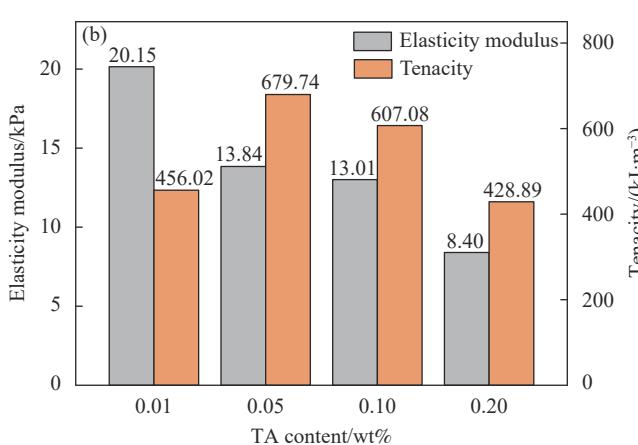


Fig. 10 Stress-strain curves (a) and corresponding performance parameters (b) of Ag-CNF/PAM hydrogels with different TA contents

TA 含量为 0.05wt% 的 Ag-CNF/PAM 水凝胶在具有良好力学性能的同时能保持较高的粘附强度。

2.2.5 Ag-CNF/PAM 水凝胶的抗菌性能分析

实验过程主要参考标准 GB/T 20944.3—2008^[30]，

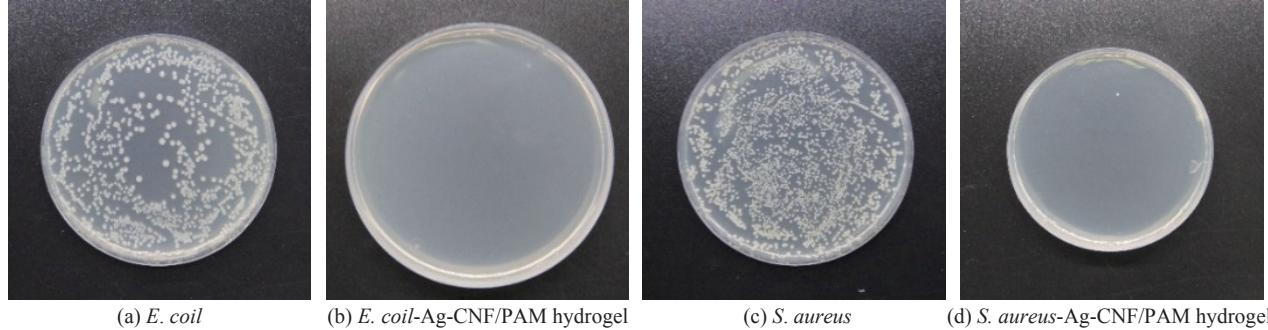


图 11 Ag-CNF/PAM 水凝胶对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的接触抗菌效果

Fig. 11 Contact antibacterial effect of Ag-CNF/PAM hydrogels on *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)

图中两两一组，左边为未添加 Ag-CNF/PAM 水凝胶的空白对照组，右边为添加 Ag-CNF/PAM 水凝胶的实验组。由图中可以看到，经过 24 h 振荡培养后，Ag-CNF/PAM 水凝胶的实验组对应的平板上都没有观察到菌落的存在，表明在该 Ag-CNF/PAM 水凝胶用量下经过 24 h 培养后 *E. coli* 和 *S. aureus* 两种细菌都已经死亡。在 Ag-CNF/PAM 水凝胶中 Ag-CNF 起主要抑菌作用。结果表明，Ag-CNF/PAM 水凝胶对 *E. coli* 和 *S. aureus* 具有非常好的抗菌性能，其抗菌率达到 99.99% 以上。

2.2.6 水凝胶的紫外屏蔽性能

根据生物效应的不同，紫外线分为长波 UVA、中波 UVB、短波 UVC 和真空波 UVD 这 4 个波段。其中，UVA 是我们日常生活中主要接触到的紫外线，能够穿透人体表皮攻击真皮层，促进黑色素的沉积，对人体造成长期、慢性和持久的损伤。因此，具有防紫外线性能的水凝胶在可穿戴产品的开发中更具有优势。PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的 UV-vis 透射光谱如图 12 所示。

PAM 水凝胶在 UVA 和可见光波长范围内的透射率高于 90%，表明其不具备紫外屏蔽性能。与 PAM 水凝胶相比，Ag-CNF/PAM 水凝胶在 360 nm 处的透射率仅为 0.98%，且在整个 UVA 波段紫外线的透射率都低于 11%，证明 Ag-CNF/PAM 水凝胶具有极佳的紫外屏蔽功能。由 Ag-CNF 的 UV-vis 表征结果(图 1)可知，其在 400 nm 附近具有明显的吸收峰，而在 330 nm 处吸收值较低，表明 Ag-CNF/PAM 水凝胶的紫外屏蔽功能是基于紫外

选取革兰氏阳性细菌“金黄色葡萄球菌”(*S. aureus*)和革兰氏阴性细菌“大肠杆菌”(*E. coli*)作为抗菌对象，称取 0.5 g 水凝胶样品用于接触培养。细菌的生长情况如图 11 所示。

吸收而非紫外反射。在 330 nm 附近的透射峰归因于在此波段范围内 AgNPs 的吸收值较低，而在低于 300 nm 的波段范围内透射率基本为 0，这主要是由 AgNPs 对紫外光的吸收以及该波段下紫外线本身的穿透能力较弱这两个原因造成的。通过 Ag-CNF 的引入，Ag-CNF/PAM 水凝胶具有极佳的紫外屏蔽功能，能够有效地扩展 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应用领域。

2.3 水凝胶制备的应变响应传感器

根据前面的分析可知，Ag-CNF/PAM 水凝胶在具有良好力学性能的同时还具有粘附性、抗菌性和紫外屏蔽性能等功能，这使它能够满足应变响应传感器的基本性能要求。通过 AC 模式测量 Ag-CNF/PAM 水凝胶的电阻为 4.0 k Ω ，由公式(2)计算得 Ag-CNF/PAM 水凝胶的电导率为 0.29 S/m，

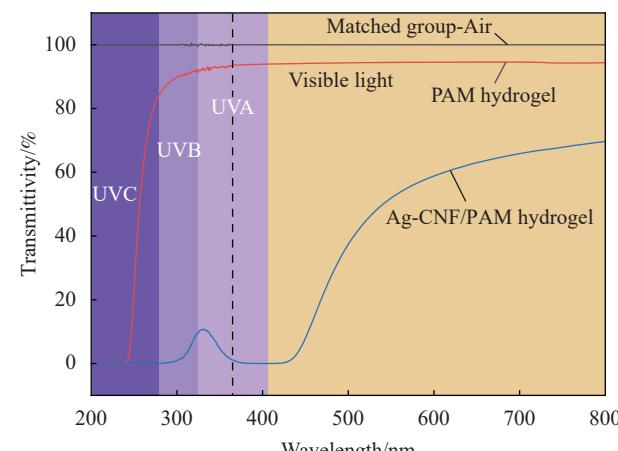


图 12 PAM 和 Ag-CNF/PAM 水凝胶的 UV-vis 透射率光谱

Fig. 12 UV-vis transparent spectra of PAM and Ag-CNF/PAM hydrogels

水凝胶良好的导电性主要归因于羧基改性纳米纤维素在水中的电离以及 AgNPs 的引入。Ag-CNF/PAM 水凝胶传感器的传感性能通过电化学工作站的 *i-t* 模式进行测试。使用单轴拉伸机对传感器进行循环拉伸, 其运动过程中的电阻变化规律如图 13 所示。

由图 13(a) 和图 13(b) 可知, Ag-CNF/PAM 水

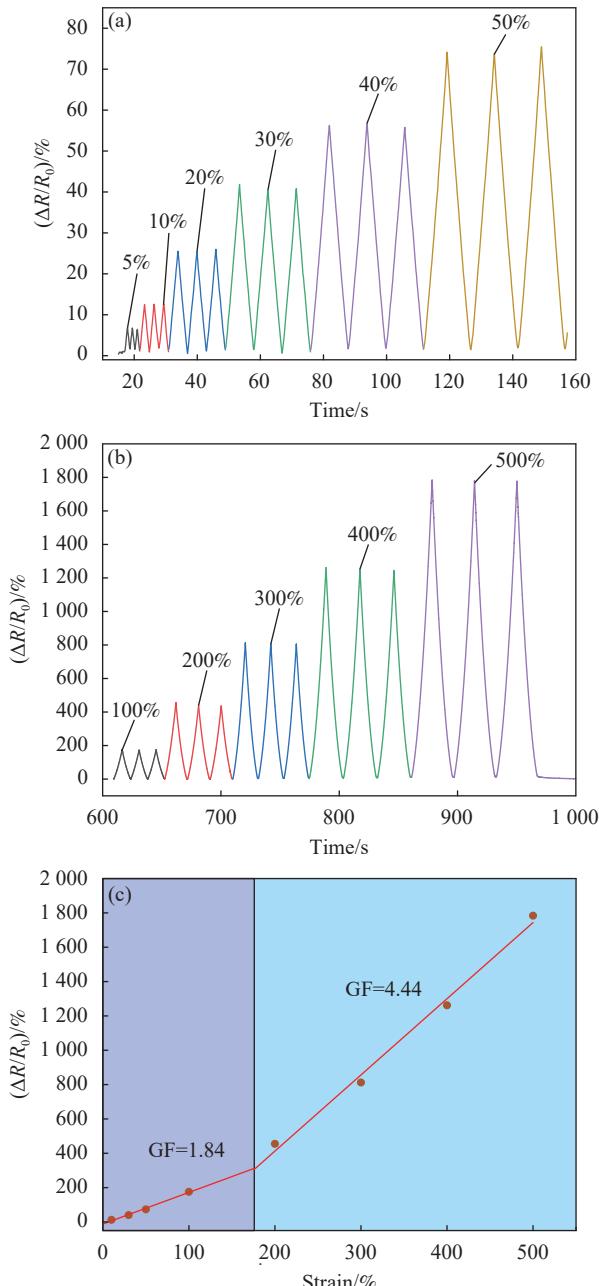


图 13 ((a), (b)) 基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器在不同应变 (0%~500%) 下的相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$); (c) 应变响应传感器的应变系数 (GF)

Fig. 13 ((a), (b)) Changes in the relative resistance ($\Delta R/R_0$) of Ag-CNF/PAM hydrogel-based strain-responsive sensors at different strains (0%~500%); (c) Gauge factor (GF) of the strain-response sensors

凝胶传感器的相对电阻变化随着应变 (0%~500%) 的增加而稳定变化, 其相对电阻变化率在应变 500% 处高达 1 800%, 表明该传感器有很大的应变感应范围。图 13(c) 为 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变系数 (GF) 曲线, 应变范围为 0%~180% 和 180%~500% 的 GF 分别为 1.84 和 4.44, 表明它具有很高的灵敏度, 能够保证其对形变做出快速而准确的响应。

使用单轴拉伸试验机以 400 mm/min 的加载速度对 Ag-CNF/PAM 水凝胶进行 100% 应变的快速加载-卸载实验, 如图 14 所示。由图可以发现, Ag-CNF/PAM 水凝胶在 100% 的快速循环应变过程中相对电阻变化率稳定在 0%~200% 之间, 且其峰值基本不变, 表明 Ag-CNF/PAM 水凝胶具有良好的应变响应稳定性和耐久性。

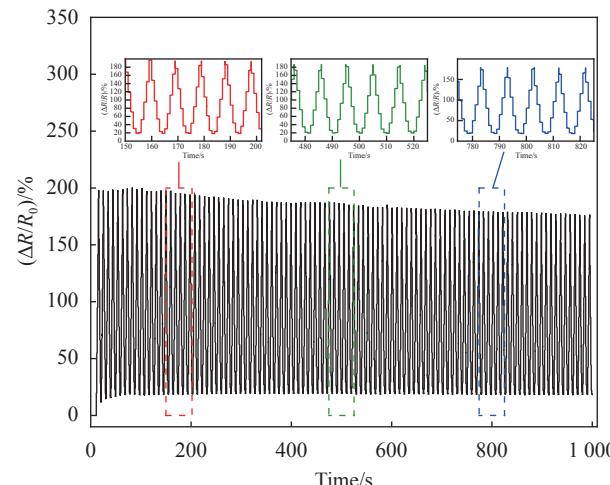


图 14 基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器在 100% 应变循环加载-卸载过程中的相对电阻变化

Fig. 14 Changes in relative resistance of Ag-CNF/PAM hydrogel-based strain-responsive sensors during 100% strain cyclic loading-unloading

将 Ag-CNF/PAM 水凝胶传感器用于手部动作检测, 如图 15(a) 和图 15(b) 所示。随着手指弯曲到 30°、60° 和 90°, Ag-CNF/PAM 水凝胶表现出不同的相对电阻变化, 随着手指弯曲角度的增大而增大, 且在弯曲和回复的过程中其相对电阻变化基本一致。当手指进行弯曲回复时, 手指的运动可以转化为稳定且可重复的电信号, 随着手指弯曲速度的增加, 相对电阻的变化速度也随之增加。

上述电化学测试展示了基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器的快速性、稳定性、可靠性和耐久性, 证明本文制备的具有良好拉伸性、粘附性、抗菌性、紫外屏蔽性和导电性的 Ag-

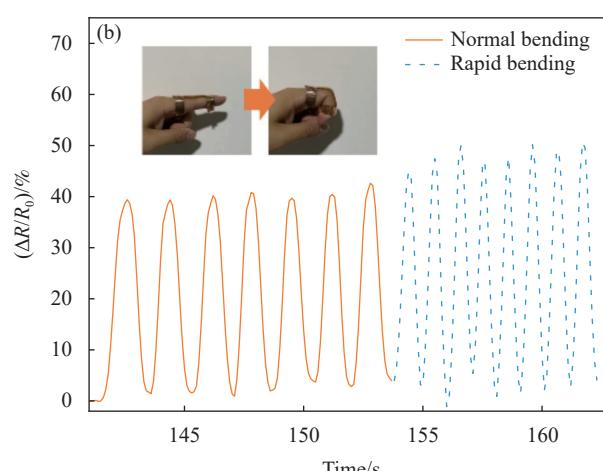
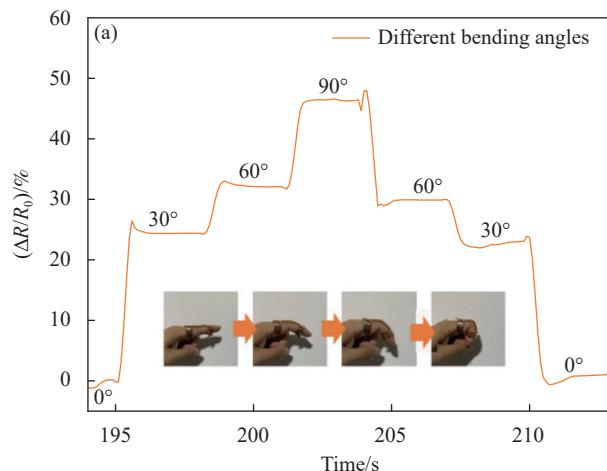


图 15 基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器在手指动作检测中的相对电阻变化

Fig. 15 Changes in relative resistance of Ag-CNF/PAM hydrogel-based strain-responsive sensors during finger-action detection

CNF/PAM 水凝胶在应变传感方面具有良好的应用前景。

3 结论

本文以丙烯酰胺 (AM) 为聚合单体, Ag-纳米纤维素 (CNF) 和单宁酸 (TA) 为功能性添加剂, 通过热引发制备 Ag-CNF/PAM 水凝胶, 并将其封装成应变响应传感器, 可用于人体行为监测, 在智能可穿戴领域具有良好的应用前景。

(1) 在 AM 含量为 20wt%、Ag-CNF 用量为 30wt%、TA 含量为 0.05wt%、固化温度为 70℃ 以及固化时间为 40 min 的条件下制备了综合性能最佳的 Ag-CNF/PAM 水凝胶, 其拉伸断裂应变和应力可达 1 368.53% 和 107.64 kPa, 其弹性模量和韧性分别为 13.84 kPa 和 679.74 kJ/m³。

(2) TA 的引入赋予 Ag-CNF/PAM 水凝胶一定的粘附性。TA 含量为 0.05wt% 时, Ag-CNF/PAM 水凝胶对 A4 纸具有 34.96 kPa 的剪切粘附强度, 在不同的基底上表现出良好的重复粘附性。

(3) Ag-CNF 的引入赋予 Ag-CNF/PAM 水凝胶良好的抗菌性能和紫外屏蔽性能。Ag-CNF/PAM 水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.99% 以上, 具有极佳的抗菌效果。Ag-CNF/PAM 水凝胶在 360 nm 处紫外线的透过率仅为 0.98%, 在 UVA 波段的透射率总体低于 11%, 表明其具有良好的紫外屏蔽性能。

(4) 基于 Ag-CNF/PAM 水凝胶的应变响应传感器在应变为 0%~180% 和 180%~500% 的范围内应变系数 (GF) 分别为 1.84 和 4.44, 具有较高的应变响应灵敏性; 在 100% 的快速循环应变测试中相对

电阻变化率稳定在 0%~200% 之间, 具有良好的应变响应稳定性和耐久性; 在手指动作的检测中能够对手指不同角度的弯曲和不同速度的弯曲做出快速准确的响应, 表明其能够被应用于人体行为检测中。

参考文献:

- [1] 齐钰, 鲁洋, 周青青, 等. 高性能水凝胶在可穿戴传感器中的应用进展 [J]. 分析化学, 2022, 50(11): 1699-1711.
QI Yu, LU Yang, ZHOU Qingqing, et al. Application of high performance hydrogels in wearable sensors[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(11): 1699-1711(in Chinese).
- [2] REN Y Z, ZHENG Z R, XU S B, et al. User identification leveraging whispered sound for wearable devices [J]. IEEE Transactions on Mobile Computing, 2023, 22(3): 1841-1855.
- [3] MEENA J S, CHOI S B, JUNG S B, et al. Electronic textiles: New age of wearable technology for healthcare and fitness solutions [J]. Materials Today Bio, 2023, 19: 100565.
- [4] MARKSTEDT K, ESCALANTE A, TORIZ G, et al. Biomimetic inks based on cellulose nanofibrils and cross-linkable xylans for 3D printing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 40878-40886.
- [5] MENDOZA L, BATCHELOR W, TABOR R F, et al. Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 509: 39-46.
- [6] 江文静, 廖静文, 张雪慧, 等. 导电复合水凝胶的分类及其在柔性可穿戴设备中的应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 1879-1895.
JIANG Wenjing, LIAO Jingwen, ZHANG Xuehui, et al. Clas-

- sification of conductive composite hydrogels and their application in flexible wearable devices[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 1879-1895(in Chinese).
- [7] YANG P H, YANG J L, LIU K, et al. Hydrogels enable future smart batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 15528-15536.
- [8] WANG Y L, LIU H, XIE H, et al. An autofluorescent hydrogel with water-dependent emission for dehydration-visualizable smart wearable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(19): 2213545.
- [9] QIN M, YUAN W F, ZHANG X M, et al. Preparation of PAA/PAM/MXene/TA hydrogel with antioxidant, healable ability as strain sensor[J]. *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 2022, 214: 112482.
- [10] SHIN M, LIM J, AN J, et al. Nanomaterial-based biohybrid hydrogel in bioelectronics[J]. *Nano Convergence*, 2023, 10(1): 8.
- [11] DENG Z X, GUO Y, ZHAO X, et al. Poly(N-isopropylacrylamide) based electrically conductive hydrogels and their applications[J]. *Gels*, 2022, 8(5): 280.
- [12] KAILASA S K, JOSHI D J, KATESHIYA M R, et al. Review on the biomedical and sensing applications of nanomaterial-incorporated hydrogels[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100746.
- [13] LUO Q G, SHEN H M, ZHOU G F, et al. A mini-review on the dielectric properties of cellulose and nanocellulose-based materials as electronic components[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 303: 120449.
- [14] 杜宏, 程正柏, 刘莹莹, 等. 纳米纤维素复合导电水凝胶的制备及其在传感器方面应用的研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2023, 38(3): 30-38.
- DU Hong, CHENG Zhengbai, LIU Yingying, et al. Recent advances on the preparation of nanocellulose composite conductive hydrogels and their applications in sensors[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2023, 38(3): 30-38(in Chinese).
- [15] LIU W, LIU K, DU H S, et al. Cellulose nanopaper: Fabrication, functionalization, and applications[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 104.
- [16] PUPPALA N V, DODDIPATLA P, MOHANNATH G. Use of nanocellulose in the intracellular delivery of biological and non-biological drugs: A review[J]. *Cellulose*, 2023, 30(3): 1335-1354.
- [17] DENG Y Q, XI J F, MENG L C, et al. Stimuli-responsive nanocellulose hydrogels: An overview[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 180: 111591.
- [18] POURJAVADI A, AYYARI M, AMINI-FAZL M S. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(4): 1209-1216.
- [19] ELKHOURY K, MORSINK M, SANCHEZ-GONZALEZ L, et al. Biofabrication of natural hydrogels for cardiac, neural, and bone tissue engineering applications[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(11): 3904-3923.
- [20] FAN H L, GONG J P. Fabrication of bioinspired hydrogels: Challenges and opportunities[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(8): 2769-2782.
- [21] KALWAR K, XI J Q, REN C L, et al. Coating of Au@Ag on electrospun cellulose nanofibers for wound healing and antibacterial activity[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(8): 2165-2171.
- [22] LI H, YOU Q X, FENG X Y, et al. Effective treatment of *Staphylococcus aureus* infection with silver nanoparticles and silver ions[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, 80: 104165.
- [23] HUQ M A, ASHRAFUDOULLA M, RAHMAN M M, et al. Green synthesis and potential antibacterial applications of bioactive silver nanoparticles: A review[J]. *Polymers (Basel)*, 2022, 14(4): 742.
- [24] 许雨芩, 张毅婧, 杨建军, 等. 还原氧化石墨烯负载纳米银/聚乙稀醇型抗菌水凝胶的制备与性能 [J]. 精细化工, 2023, 40(1): 69-74.
- XU Yuqin, ZHANG Yiqian, YANG Jianjun, et al. Preparation and properties of nano silver-loaded reduced graphene oxide/polyvinyl alcohol antibacterial hydrogels[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(1): 69-74(in Chinese).
- [25] SHIN J U, GWON J, LEE S Y, et al. Silver-incorporated nanocellulose fibers for antibacterial hydrogels[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(11): 16150-16157.
- [26] SHAHEEN T I, EL-GAMAL M S, DESOUKY S E, et al. Benign production of AgNPs/bacterial nanocellulose for wound healing dress: Antioxidant, cytotoxicity and in vitro studies[J]. *Journal of Cluster Science*, 2022, 33(6): 2735-2751.
- [27] SZYMAŃSKA-CHARGOT M, CHYLIŃSKA M, PIECZYWEK P M, et al. Evaluation of nanocomposite made of polylactic acid and nanocellulose from carrot pomace modified with silver nanoparticles[J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 812.
- [28] PAWCENIS D, CHLEBDA D K, JĘDRZEJCZYK R J, et al. Preparation of silver nanoparticles using different fractions of TEMPO-oxidized nanocellulose[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 116: 242-255.
- [29] NAFICY S, BROWN H R, RAZAL J M, et al. Progress toward robust polymer hydrogels[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2011, 64: 1007-1025.
- [30] 中国国家标准化管理委员会. 微生物源抗生素类次生代谢产物抗细菌活性测定 抑菌圈法: GB/T 20944.3—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- Standardization Administration of the People's Republic of China. Textiles—Evaluation for antibacterial activity—Part 3: Shake flask method: GB/T 20944.3—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [31] FAN H L, WANG L, FENG X D, et al. Supramolecular hydrogel formation based on tannic acid[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(2): 666-676.
- [32] FAN H L, WANG J H, ZHANG Q Y, et al. Tannic acid-based multifunctional hydrogels with facile adjustable adhesion and cohesion contributed by polyphenol supramolecular chemistry[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(10): 6668-6676.
- [33] 蔡祥春. 海藻酸钠-壳聚糖-单宁酸复合水凝胶微球促进成骨分化的体内外实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- CAI Xiangchun. Sodium alginate/chitosan/tannic acid composite hydrogel microspheres promote osteogenic differentiation in vitro and in vivo[D]. Nanchan: Nanchang University, 2023(in Chinese).
- [34] WEI J J, ZHANG X H, WANG F, et al. One-step preparation of highly viscoelastic, stretchable, antibacterial, biocompatible, wearable, conductive composite hydrogel with extensive adhesion[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 231: 109793.