

基于聚苯胺的抗菌抗溶胀导电水凝胶的制备及其应用

王志琴 李蔚 陈挺 文博 肖宁育

Preparation of antimicrobial anti-swelling conductive hydrogels based on polyaniline and their applications

WANG Zhiqin, LI Wei, CHEN Ting, WEN Bo, XIAO Ningyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240830.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

PEDOT:PSS/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸)导电水凝胶的制备与性能

Preparation and properties of PEDOT:PSS/poly(acrylamide-co-methacrylic acid) conductive hydrogels

复合材料学报. 2022, 39(3): 1131–1140 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210517.003>

高韧性和自修复的壳聚糖-聚丙烯酸-MXene导电水凝胶及其压力传感性能

High toughness and self-healing conductive hydrogels of chitosan-poly acrylic acid-MXene and capability for strain sensors

复合材料学报. 2024, 41(4): 2074–2082 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231031.005>

高强度聚苯胺-聚丙烯酸/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备与性能

Preparation and properties of strong polyaniline-polyacrylic acid/polyacrylamide conductive hydrogel

复合材料学报. 2021, 38(4): 1223–1230 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.004>

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

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

复合材料学报. 2023, 40(2): 1060–1070 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220322.003>

纳米银/纳米纤维素复合抗菌应变响应性水凝胶

Silver nanoparticle/nanocellulose composites antibacterial strain-responsive hydrogels

复合材料学报. 2024, 41(10): 5417–5427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240830.002>

MOFs/生物质基复合材料及其应用进展

MOFs/biomass matrix composites and their application progress

复合材料学报. 2023, 40(11): 5977–5988 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230515.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240830.002

基于聚苯胺的抗菌抗溶胀导电水凝胶的制备及其应用



分享本文

王志琴¹, 李蔚^{*1}, 陈挺^{1,2}, 文博¹, 肖宁育¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 株洲 412007; 2. 格润纳(中山)科技有限公司, 中山 528403)

摘要: 导电水凝胶是柔性传感器理想的候选材料。但在实际应用过程中, 导电水凝胶的成本高, 存在力学性能差、传感探测范围有限、功能单一、环保性等问题, 严重阻碍了它的实际应用。为了开发一种力学性能优秀、成本低、环保和多功能的、可适用于各种复杂应用环境的导电水凝胶, 选用聚乙烯醇(PVA)和导电聚合物聚苯胺(PANI)构成水凝胶主体的双网络结构, 植酸(PA)和硼酸(BA)作为交联剂构建一种低成本、环境友好、高强度和多功能 PVA/PANI/PA/BA 导电水凝胶。研究了不同配比的 PVA/PANI 的复合水凝胶的力学性能、微观结构、电化学性能、抗溶胀性和抗菌性等性能, 探讨了基于此导电水凝胶制作的传感器的传感性能。研究表明在 15wt% PVA 的复合体系中, 此水凝胶兼顾了优秀的拉伸强度(断裂应力达 357 kPa, 断裂形变达 504%)、良好的电化学性能(导电率为 146 mS/m)、优异的抗溶胀性(浸泡 15 d 溶胀率仅 4.56%, 对应的断裂强度变化和断裂伸长率变化分别不超过 20% 和 0.1%)和优秀的抗菌性能等多项功能, 做到了各功能的相互平衡。基于此水凝胶制作的传感器来监测人体实时的运动情况时, 能将眉头、手指和手腕运动信号转换成稳定的电信号, 可将其应用于电子皮肤和可穿戴传感器等领域。

关键词: 聚乙烯醇; 聚苯胺; 导电水凝胶; 抗菌; 传感性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)06-3216-10

Preparation of antimicrobial anti-swelling conductive hydrogels based on polyaniline and their applications

WANG Zhiqin¹, LI Wei^{*1}, CHEN Ting^{1,2}, WEN Bo¹, XIAO Ningyu¹

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

2. Green Nano (Zhongshan) Technology Co., Ltd., Zhongshan 528403, China)

Abstract: Conductive hydrogels are ideal candidates for flexible sensor devices. However, in the practical application process, the high cost of conductive hydrogel, poor mechanical properties, limited sensing detection range, single function, environmental protection, and other issues, seriously hindered its practical application. To develop an electrically conductive hydrogel with excellent mechanical properties, low-cost, environmentally friendly, and multifunctional for a variety of complex application environments, polyvinyl alcohol (PVA) and the conductive polymer polyaniline (PANI) were selected to form a double network structure of the hydrogel body, and phytic acid (PA) and boronic acid (BA) were used as cross-linking agents to construct a low-cost, environmentally friendly, high-strength, and multifunctional PVA/PANI/PA/BA conductive hydrogel. The mechanical properties, microstructure, electrochemical properties, swelling resistance, and antimicrobial properties of composite hydrogels with different ratios of PVA/PANI were investigated, and the sensing performance of sensors based on this conductive hydrogel was discussed. It is shown that in the composite system with 15wt% PVA, this hydrogel has excellent tensile strength (breaking stress up to 357 kPa, deformation at break up to 504%), good electrochemical properties (electrical con-

收稿日期: 2024-06-19; 修回日期: 2024-08-04; 录用日期: 2024-08-17; 网络首发时间: 2024-08-30 18:09:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240830.002>

通信作者: 李蔚, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为导电水凝胶 E-mail: liweihut@hntu.edu.cn

引用格式: 王志琴, 李蔚, 陈挺, 等. 基于聚苯胺的抗菌抗溶胀导电水凝胶的制备及其应用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 3216-3225.

WANG Zhiqin, LI Wei, CHEN Ting, et al. Preparation of antimicrobial anti-swelling conductive hydrogels based on polyaniline and their applications[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(6): 3216-3225(in Chinese).

ductivity of 146 mS/m), excellent resistance to swelling (the swelling rate is only 4.56% for 15 days of immersion, and the changes in breaking strength and elongation at break do not exceed 20% and 0.1%, respectively), and excellent antimicrobial properties, achieving a balance of functions. When sensors made based on this hydrogel are used to monitor the real-time movement of the human body, they can convert brows, finger, and wrist movement signals into stable electrical signals, which can be used in fields such as electronic skin and wearable sensors.

Keywords: PVA; PANI; conductive hydrogels; antibiosis; sensing performance

近年来, 基于水凝胶的导电材料及其作为柔性可穿戴设备的应用引起了人们的广泛关注。柔性可穿戴设备不仅可以采集人体生理信号用于远程健康监测, 还在人机界面、软机器人等方面展示出巨大的应用潜力^[1]。水凝胶由于其固有的坚韧性、可调节的力学性能及与人类皮肤相近的杨氏模量而被长期研究^[2]。但在实际应用过程中, 水凝胶的力学性能差、导电性差、功能单一等问题, 显著限制了导电水凝胶在高性能器件中的应用, 制造多功能的导电水凝胶仍面临挑战^[3-4]。针对此现状, 开发一种力学性能优秀、环保、成本低、应用场景广泛的多功能导电水凝胶十分必要。

许多研究人员在导电水凝胶力学强度、环境友好性和多功能性能方面做出了大量努力。聚乙烯醇(PVA)是合成水凝胶的常用材料, 是一种生物相容的、可降解的、亲水的聚合物^[5]。但传统PVA水凝胶力学性能弱、导电性差、功能单一, 可通过添加胶凝剂的方式提高其性能。如Chen等^[6]使用胶凝剂(β -甘油磷酸钠:Gp)诱导PVA分子链聚集和结合, 制备了一种超坚韧的水凝胶, 该水凝胶具有良好的抗菌性能和高力学性能(断裂应力高达5.79 MPa)。聚苯胺(PANI)作为一种导电聚合物, 用于传感器件材料, 具有导电性能好、制造简单、成本低、灵活性高等优点^[7]。PANI在超级电容方面的研究较多, 如Han等^[8]将二维过渡金属氮化物和碳化物(MXene)/PANI导电纳米填料、铁离子和植酸(PA)引入明胶(GEL)/聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶支架中, 形成可拉伸的MPGP-Fe_y水凝胶电极, 基于此电极的超级电容最大比电容达847 mF/cm², 并且具有出色的循环稳定性。水凝胶富含水分, 在应用于柔性可穿戴设备的传感器时需要接触皮肤, 温暖潮湿的皮表环境易于滋生细菌, 因此有必要赋予水凝胶抗菌性能^[9]。PA是从植物中提取的生物大分子, 是一种无毒和环保的生物质材料, 具有杀菌功能。PA富含羟基、羧基和醛基, 易与PVA主链形成非共价连接, 可以增强力学性能。硼酸(BA)作为交联剂, 也可以

增强力学性能, 同时BA也具有抗菌效果。因此, 利用上述材料制备水凝胶是制备高强度、抗菌和环保的导电水凝胶的可行方案。

选用具有柔性分子链的PVA和刚性分子链的PANI作为水凝胶的刚柔双网络结构, 以PA和BA为交联剂构建一种PVA/PANI/PA/BA复合导电水凝胶。此导电水凝胶通过复合导电聚合物来获得优异的导电能力, 从而被赋予感知形变的能力, 进而可实现人体运动监测的功能^[10]。

本文用简单的一锅法制备了成本低廉、制造简单、易于生产的, 具有力学性能好、传感敏感、抗菌和抗溶胀性能的多功能导电水凝胶, 从而使基于此导电水凝胶的柔性传感器可以适用于各种人体监测环境。基于此水凝胶的传感测试中, 我们成功监测到细微的手指运动, 获得了清晰稳定的电信号, 这表明它适用于人体监测的环境, 同时也表明它在水凝胶、软机器人和可穿戴电子设备等应用中具有广阔前景^[11]。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA), 迈瑞尔; 苯胺(Aniline, ANI, 纯度AR, $\geq 99.5\%$)、硼酸(Boric acid, BA, 分析纯)、过硫酸铵(Ammonium persulphate, APS, 分析纯)、去离子水(DI), 均购自上海阿拉丁试剂有限公司; 植酸(Phytic acid, PA, 50%), 麦克林; LB肉汤培养基, 生工生物工程(上海)股份有限公司; 沙保罗琼脂培养皿, 济南百博生物科技有限公司。

1.2 导电水凝胶的制备

用HH-4数显恒温水浴锅(上海力辰仪器科技有限公司)加热到93℃, 将所需量的PVA溶于DI中, 得到PVA溶液(10wt%、15wt%、18wt%、20wt%)。4.7 mL的PA、2.3 mL的ANI、3 mL的DI混合, 搅拌均匀, 制成A溶液。将0.12 g的BA、1.43 g的APS和3 mL的DI混合均匀, 制成B溶液。将A溶液在93℃恒温下, 缓缓加入到PVA溶液中, 搅拌0.5 h, 形成水凝胶溶液。将B溶液加入到水

凝胶溶液中，并搅拌 1 h，形成 PVA/PANI/PA/BA 导电水凝胶溶液。然后将导电水凝胶溶液倒入模具中，放入 BCD-216STPT 海尔冰箱(海尔集团)中冷冻 8 h 以上，然后在室温下解冻 4 h，再冷冻 8 h 以上，解冻 4 h，得到复合水凝胶。标记为 PVA_x/PANI/PA/BA (分别为 x (wt%)=10、15、18、20)，简写为 P_xNAB(表 1)。

表 1 制备的各种水凝胶的组成

Table 1 The compositions of the prepared various hydrogels

Sample	PVA/g	PA/mL	ANI/mL	BA/g	APS/g
P ₁₅ NA	1.75	4.7	2.3	0	1.43
P ₁₀ NAB	1.12	4.7	2.3	0.12	1.43
P ₁₅ NAB	1.75	4.7	2.3	0.12	1.43
P ₁₈ NAB	2.19	4.7	2.3	0.12	1.43
P ₂₀ NAB	2.5	4.7	2.3	0.12	1.43

Notes: PVA—Polyvinyl alcohol; PA—Phytic acid; ANI—Aniline; BA—Boronic acid; APS—Ammonium persulphate.

1.3 表征和测试方法

1.3.1 扫描电镜 (SEM) 微观结构表征

将水凝胶在 YTLG-10 真空冻干机(上海叶拓科技有限公司)中冷冻干燥后，用 S-2000N 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察断面形貌。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征

FRONTIER 傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elm 公司)用于测量水凝胶样品的成分。将 PNAB 水凝胶置于 101-0A 鼓风干燥箱(上海力辰仪器科技有限公司)中烘干除去水分，溴化钾压片法进行红外表征^[12]。

1.3.3 力学性能测试

将 50 mm×4 mm×2 mm 哑铃型的水凝胶固定在 CMT-6000 万能试验拉伸机(深圳三四计量有限公司)的样品架上，沿纵轴方向拉伸。采用以下公式计算：

拉伸强度：TS = $\frac{F}{S_0}$ (1)

断裂伸长率：ER = $\frac{L-L_0}{L_0} \times 100\%$ (2)

式中：TS 为水凝胶的断裂应力(kPa)； F 为水凝胶拉伸断裂时受到的拉力(N)； S_0 为原横截面积(mm²)；ER 为断裂伸长率(%)； L 为拉伸后的长度(mm)； L_0 为原始长度(mm)。

1.3.4 抗菌性能测试

抗菌活性是通过培养在琼脂上的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌圈的大小来确定^[13]。

1.3.5 溶胀率测试

将水凝胶浸泡在 DI 中，每隔一定时间取出样品，测定水凝胶溶胀率(Swelling ratio, SR)。用 AR224CN 电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司)对水凝胶进行称量。采用以下公式计算：

SR = $\frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$ (3)

式中： W_1 为浸泡溶胀后的质量(g)； W_0 为初始质量(g)。

1.3.6 电化学性能测试

使用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)收集水凝胶传感的电信号。将水凝胶制成尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的立方体。此外，水凝胶的电导率 σ (mS/m) 通过下列公式计算：

$\sigma = \frac{D}{RA} \times 10^5$ (4)

式中： D 为水凝胶厚度(mm)； R 为水凝胶的电阻(Ω)； A 为横截面积(mm²)。

采用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)对水凝胶的电化学性能进行表征。

1.3.7 传感性能测试

相对电阻变化通过下列公式计算：

$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100\%$ (5)

灵敏度(Gauge factor, GF)公式定义为：

GF = $\frac{(R_a - R_0)/R_0}{\varepsilon}$ (6)

式中： R_0 和 R_a 分别是无应变和有应变时的电阻； ε 为水凝胶传感器的压缩应变。

2 结果与讨论

2.1 PNAB 导电水凝胶的合成分析

PA 改变了溶液的酸碱条件，PA 和 APS 使 ANI 单体形成了导电聚合物 PANI。PANI 与 PA 分子间形成三维网络结构构成了传输导电离子的路径。BA 使 PVA 快速形成不可逆凝胶，从而制备出导电水凝胶。PVA 可以增加 PANI 网络的柔韧性，提高了力学性能。在氢键和硼酸酯键的相互作用下，PVA 链和 PANI 链之间形成连结(图 1)。经过循环冷冻形成的多孔网状结构是导电的骨架，增强了离子传输。随着解冻后再冷冻，结晶再次发生，使形成的孔洞结构层次更加分明，使导电路径更加顺畅，提高了材料的电化学性能和力学性能^[14]。

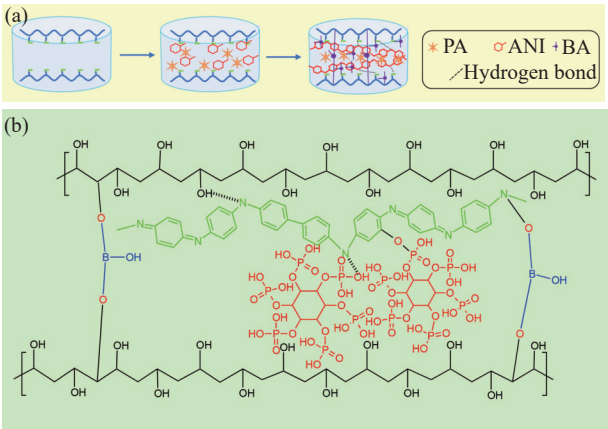


图1 聚乙烯醇(PVA)/聚苯胺(PANI)/植酸(PA)/硼酸(BA)水凝胶(PNAB)的制备路线(a)和合成示意图(b)

Fig. 1 Preparation route (a) and synthesis diagram (b) of PVA/polyaniline (PANI)/PA/BA hydrogel (PNAB)

2.2 PNAB 导电水凝胶的微观结构

图2中 PVA₁₅/PANI/PA 水凝胶(简称为 P₁₅NA)(图2(a))、P₁₅NAB 水凝胶(图2(b))和 P₂₀NAB 水凝胶(图2(c))的截面是疏松的多孔结构,说明 PVA 和 PANI 形成了双网络框架结构。与图2(a)相比,因加入 BA 后将更多的 PVA 和 PANI 的交联,图2(b)中水凝胶多孔结构更密实。随着 PVA 的占比增加,

更多水分子进入水凝胶网络,使得如图2(c)的多孔结构的孔隙间距越大,从而水凝胶内部网络结构更疏松。

通过对比图3中 P₁₅NAB 水凝胶、P₁₅NA 水凝胶、PVA/BA 水凝胶(PVA 和 BA 合成的水凝胶,其中 PVA 质量分数为 15wt%)和 PANI/PA(用 PA 掺杂 ANI 形成的 PANI 聚合物)的 FTIR 曲线对水凝胶进行微观分析。1 299 cm⁻¹是与苯环相连的 C—N 的伸缩振动峰;1 084 cm⁻¹处的峰归因于 P=O 的拉伸振动,说明 PA 掺杂在其中;1 130 cm⁻¹处的峰归因于 C—O—P 的振动,表明 PANI 与 PA 之间形成了交联。3 500~3 200 cm⁻¹宽的吸收峰对应的是 PVA 的 O—H 伸缩振动,1 643 cm⁻¹处的峰对应 PVA 的 C—O 键的振动;出现在 1 200 cm⁻¹和 1 171 cm⁻¹的峰为 BA 酯键结构中的 B—O—C 弯曲振动,说明 BA 和 PVA 产生了交联。在 P₁₅NAB 中,1 106 cm⁻¹处的吸收峰是与醌环相连的 C=N 的特征峰;1 041 cm⁻¹处出现了 B—O 的吸收峰(来自 BA),且 1 379 cm⁻¹处没有出现与醌环相关联的 C—N 的伸缩振动峰,说明与醌环相连的 C—N 发生了极化子转变,BA 以掺杂酸的形式进入 PANI 骨架。

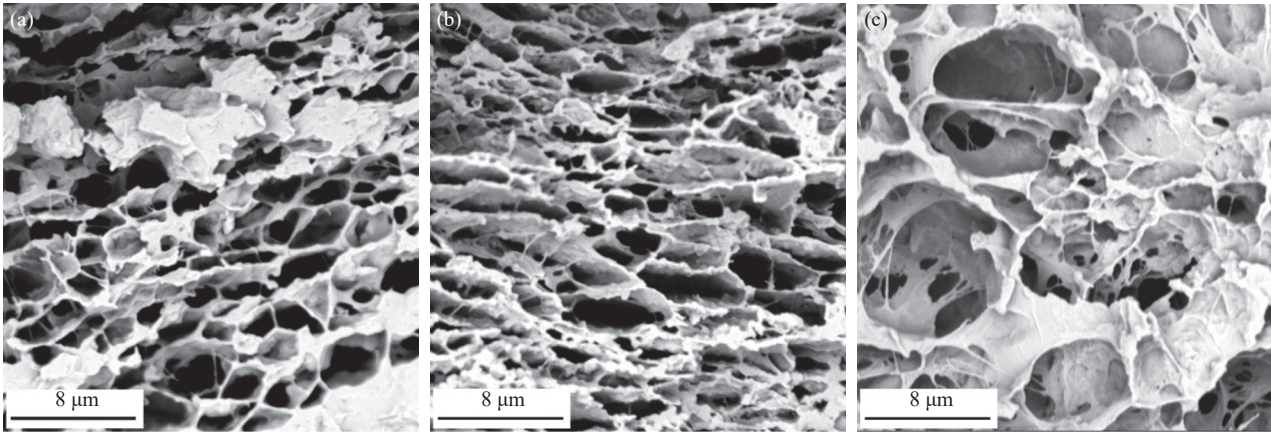


图2 P₁₅NA 水凝胶(a)、P₁₅NAB 水凝胶(b)、P₂₀NAB 水凝胶(c)的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of P₁₅NA hydrogel (a), P₁₅NAB hydrogel (b), P₂₀NAB hydrogel (c)

2.3 PNAB 导电水凝胶的力学性能

图4(a)显示了 PNAB 水凝胶可制备和裁剪成各种形状,可拉伸、扭曲和打结,可悬挂重物超 550 g,表现出良好的机械和加工性能及应用于可穿戴传感器的潜力。图4(b)显示了 PNAB 水凝胶随着 PVA 占比的提高,其拉伸强度和断裂伸长率均增加,这是由于 PVA 作为水凝胶网络中的主要

骨架,提供了柔性拉伸基底。P₁₅NAB 水凝胶的断裂伸长率为 504%,拉伸强度为 357 kPa;P₂₀NAB 水凝胶的断裂伸长率为 725%,拉伸强度为 791 kPa。

水凝胶引入 PA 和 BA 可使氢键数目增加及各组分间相互作用增加,其交联程度增加,可提升拉伸强度^[15-16]。水凝胶经过循环冷冻也可增加氢键数目,进一步提升力学性能^[17-18]。

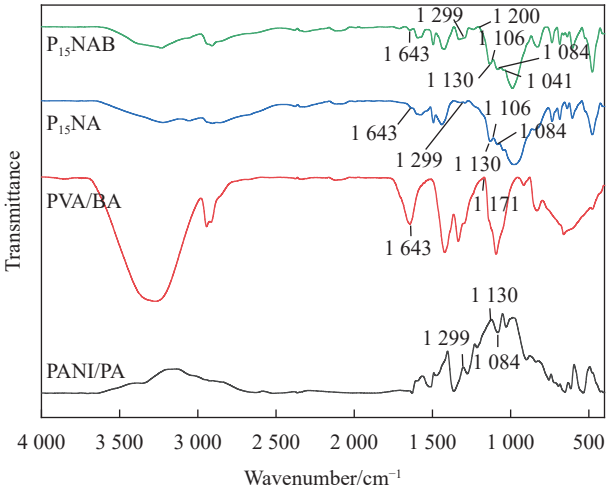


图 3 P₁₅NAB 水凝胶、聚乙烯醇/聚苯胺/植酸 (P₁₅NA) 水凝胶、聚乙烯醇 (PVA)/BA 水凝胶和聚苯胺 (PANI)/PA 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR of P₁₅NAB hydrogel, polyvinyl alcohol (PVA)/polyaniline (PANI)/PA (P₁₅NA) hydrogel, PVA/BA hydrogel and PANI/PA

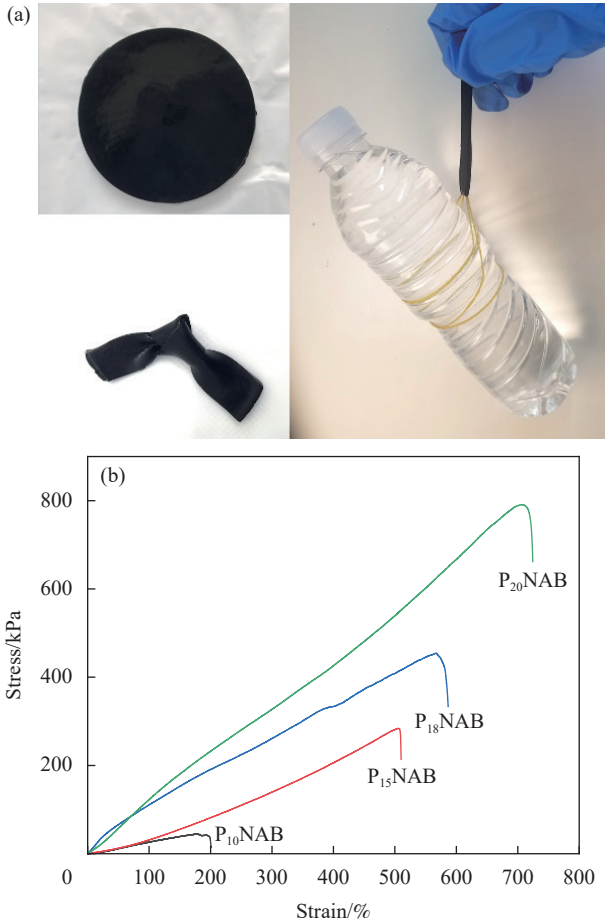


图 4 (a) PNAB 的机械和加工性能; (b) PNAB 的应力-应变曲线

Fig. 4 (a) Mechanical and processing properties of PNAB;

(b) Stress-strain curves of PNAB

2.4 PNAB 导电水凝胶的抗菌性能

水凝胶含水量较高, 是细菌生长和繁殖的温

床。它们在实际使用中容易受到细菌污染和发霉, 直接影响其使用质量和使用寿命^[19]。因此, 设计一款抗菌导电水凝胶传感器至关重要^[20]。大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 是两种常见的病原体, 采用抑菌圈法对 3 组水凝胶的抗菌能力进行了评价。如图 5(a) 所示, 顺时针方向依次是 P₁₅NA 水凝胶、P₁₅NAB 水凝胶和 P₂₀NAB 水凝胶, 它们周围都出现了明显的抑菌圈。如图 5(b) 所示, 3 种水凝胶对 *E. coli* 抑制区的环形直径分别为 19.9 mm、22 mm 和 15.1 mm, 对 *S. aureus* 抑制区的为 20 mm、23.6 mm 和 17.8 mm, 表明了水凝胶对 *E. coli* 和 *S. aureus* 具有有效的抗菌性能。P₁₅NAB 的抑菌圈大于 P₁₅NA。PVA 本身具有的抗菌性, 添加 BA 的水凝胶呈现弱酸性, 会对细菌的代谢和生长产生影响, 还会引起细菌表面的蛋白质和核酸水解, 进而抑制细菌的增殖^[21]。PA 和 BA 的引入破坏细菌细胞壁^[22-23]。苯酚基团电离出的 H⁺可以与在细菌表面的负电荷发生静电吸附, 妨碍细菌的蛋白合成活动, 使细菌凋亡^[24]。P₂₀NAB 的抗菌性小于 P₁₅NAB, 是因为 PVA 的含量增加, 相对应的 PA 和 BA 的含量减少, 所以抗菌性降低。

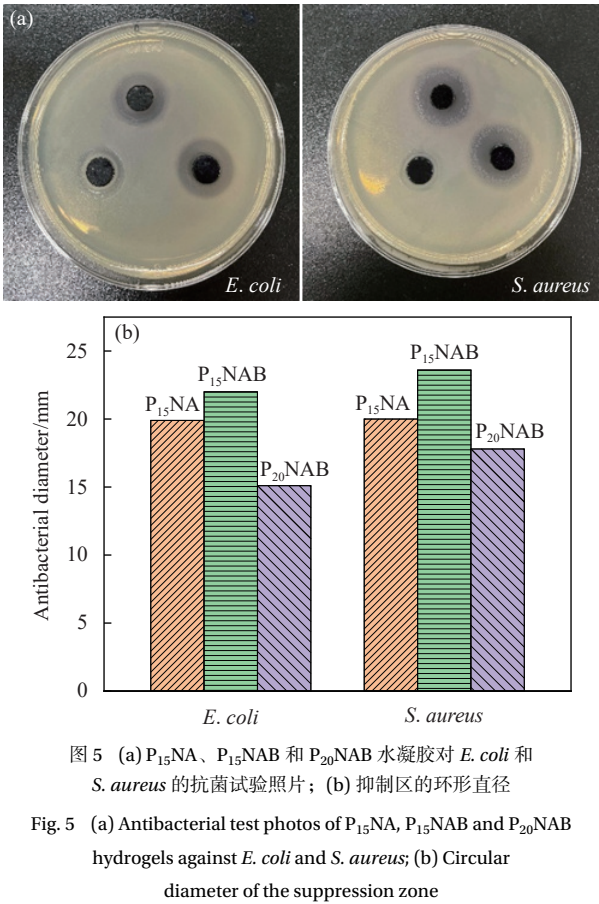


图 5 (a) P₁₅NA、P₁₅NAB 和 P₂₀NAB 水凝胶对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌试验照片; (b) 抑制区的环形直径

Fig. 5 (a) Antibacterial test photos of P₁₅NA, P₁₅NAB and P₂₀NAB hydrogels against *E. coli* and *S. aureus*; (b) Circular diameter of the suppression zone

总之， $P_{15}NAB$ 的抗菌性优于 $P_{20}NAB$ 和 $P_{15}NA$ 。

2.5 PNAB 导电水凝胶的抗溶胀性能

抗溶胀性能使得水凝胶具有良好的机械耐久性和重复使用的特性^[25]，使 PNAB 水凝胶成为一种可靠的应变传感器。众所周知，水是 PVA 链的良好增塑剂，可以破坏 PVA 链之间的氢键，产生溶胀作用。进而影响水凝胶的导电性能和力学性能。值得注意的是，水凝胶的力学性能在很大程度上依赖于溶胀率^[26]。如图 6(a) 所示，随着浸泡时间的延长，溶胀率增加。在 2 h 时， $P_{15}NA$ 、 $P_{15}NAB$ 、 $P_{20}NAB$ 溶胀率分别为 3.61%、1.82%、0.28%。在 24 h 之后趋于稳定，缓慢增加。

120 h 后，溶胀率达到最大，分别为 5.35%、4.56%、1.92%(图 6(b))。如图 6(c) 所示，3 种水凝胶在浸泡 15 d 后，仍保持着较高的断裂强度，分别降为 210 kPa、283 kPa 和 465 kPa。也保有较高的断裂伸长率，分别为 358%、503%、483%(图 6(d))。加入 BA 后，BA 增加了水凝胶网路的交联，使得网络孔隙减少，从而降低溶胀率。这于 SEM 图像显示结果一致。其中 PVA 含量 15wt% 的水凝胶在浸泡 15 d 后，断裂强度和断裂伸长率变化分别不超过 20% 和 0.1%，优于 $P_{15}NA$ 水凝胶和 $P_{20}NAB$ 水凝胶。以上说明， $P_{15}NAB$ 水凝胶具有良好的抗溶胀性。

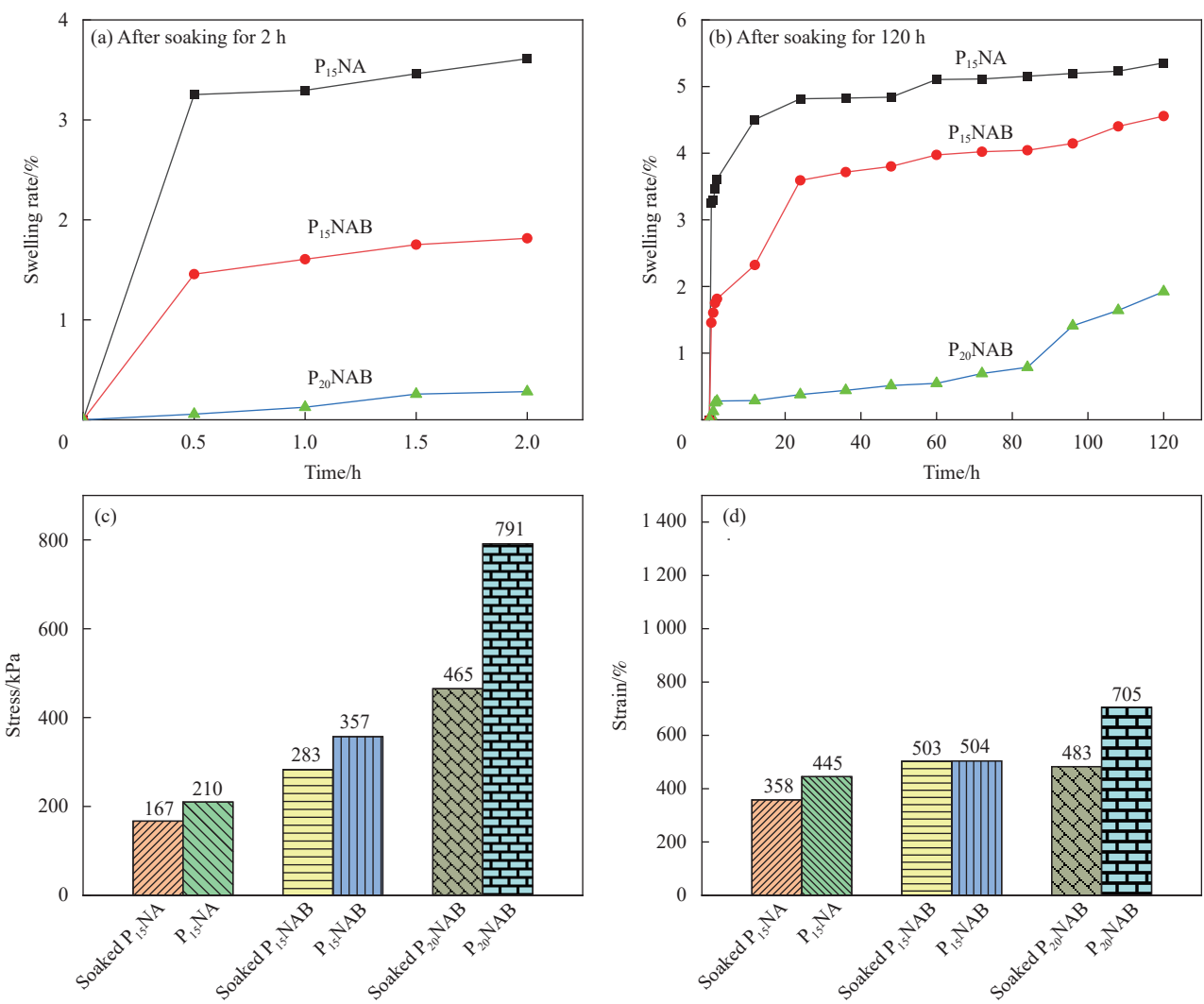


图 6 浸泡 2 h (a) 和 120 h (b) 后水凝胶的溶胀率；原水凝胶与浸泡 15 d 后的水凝胶的应力 (c) 和应变 (d) 的对比

Fig. 6 Swelling rate of hydrogel after soaking for 2 h (a) and 120 h (b); Comparison of stress (c) and strain (d) of hydrogel and soaked hydrogel for 15 d

2.6 PNAB 导电水凝胶的电化学性能

导电水凝胶在简单电路中做导体时，小灯珠

的亮起表现了水凝胶的导电性。当对水凝胶施加压力时，灯珠亮度发生变化 (图 7(a))。图 7(b)

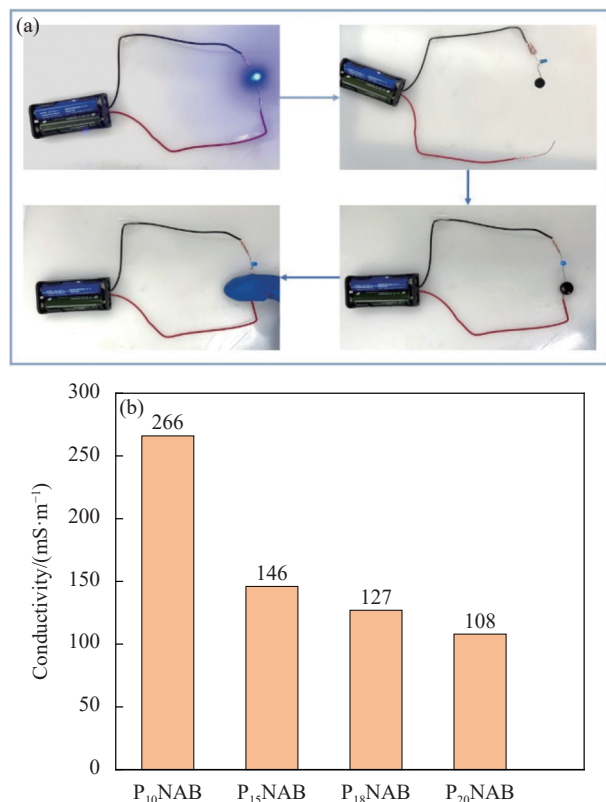


图7 (a) PNAB 在简单电路中做导体; (b) P_xNAB 水凝胶的电导率

Fig. 7 (a) PNAB used as the conductor in simple circuits;
(b) Conductivity of P_xNAB hydrogel

所示是 P_xNAB 水凝胶的电导率。PVA 为 10wt% 时的水凝胶电导率为 266 mS/m。当 PVA 增加到 20wt% 时, 水凝胶的电导率减小到 108 mS/m。因为 PVA 是一种绝缘聚合物, 其含量的增加, 相应的导电聚合物 PANI 的占比会减少, 所以随着 PVA 含量增加, PANI 含量降低, 则导电性下降。

为了探讨水凝胶电化学性能, 制备了水凝胶电极并对其进行电化学性能测试。通过对比图 8(a) 中 PNA 和 P_xNAB 在 10 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线, 随着 PVA 增加, CV 曲线面积增大, 表明随着 PVA 的增加, 比电容增大。同时 P₁₅NA 比 P₁₅NAB 大。这可能是随着 PVA 含量增大所制成的水凝胶具有合适的孔径为体系提供了良好的导电通道从而使比电容增大, 但是 BA 的加入使网络结构紧实, 会让 PANI 过量堆积影响电解质离子和电子的传输从而使比电容下降。CV 曲线具有很好的对称性, 说明水凝胶电极在充放电过程中具有高度可逆的电化学活性。对比图 8(b) 中 P₁₅NAB 水凝胶在 10 mV/s、25 mV/s、50 mV/s、75 mV/s、100 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线, 其 CV 曲线的形状相近,

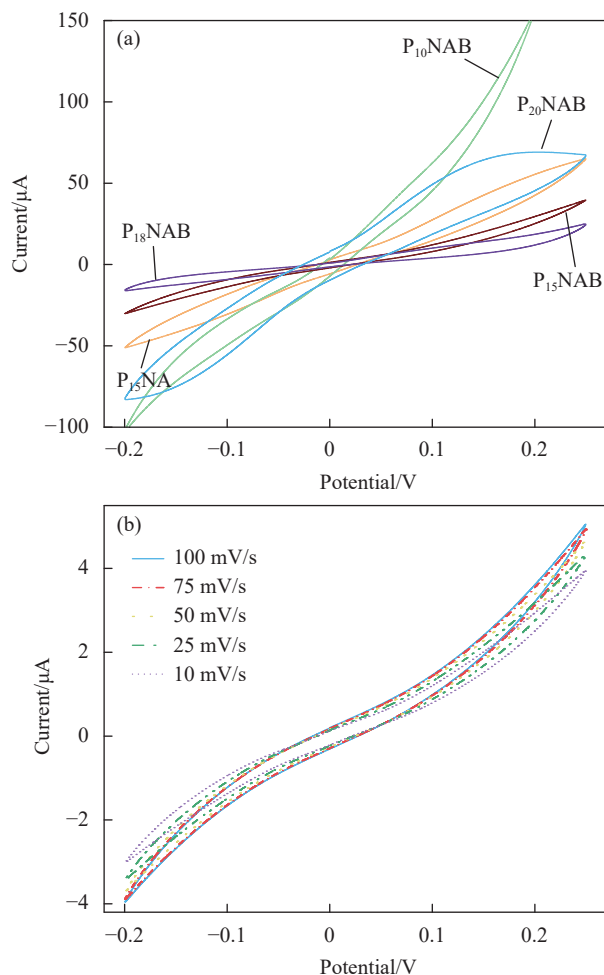


图8 (a) PNA 与 P_xNAB 水凝胶在 10 mV/s 扫描速率下的 CV 图;
(b) P₁₅NAB 在不同扫描速率下的 CV 图

Fig. 8 (a) CV diagrams of PNA and P_xNAB hydrogels at a scanning rate of 10 mV/s; (b) CV diagrams of P₁₅NAB at different scanning rates

表明 P₁₅NAB 具有良好的电容特性。

2.7 PNAB 导电水凝胶的传感性能

在 P₁₅NAB 水凝胶上分别放置 50 g、100 g、150 g、200 g 砝码, 记录不同的压力产生不同应变下的相对电阻变化。图 9(a) 显示了在不同压力产生不同应变下水凝胶的相对电阻变化, 压力增加, 电导率也增加, 说明水凝胶具有较好的压敏性, 可作为压力传感器。

基于水凝胶的柔性传感器能很好地监测人体的运动过程。如图 9(b), 当食指以 90° 弯曲状态呈周期性运动时, 电流信号也是周期性变化, 说明该传感器对人体运动监测的良好稳定性和灵敏度。图 9(c) 和图 9(d) 描述了手肘弯曲过程中和皱眉过程中的规律的相对电阻曲线变化。以上结果表明 PNAB 水凝胶将眉头、手指和手腕的运动信号变

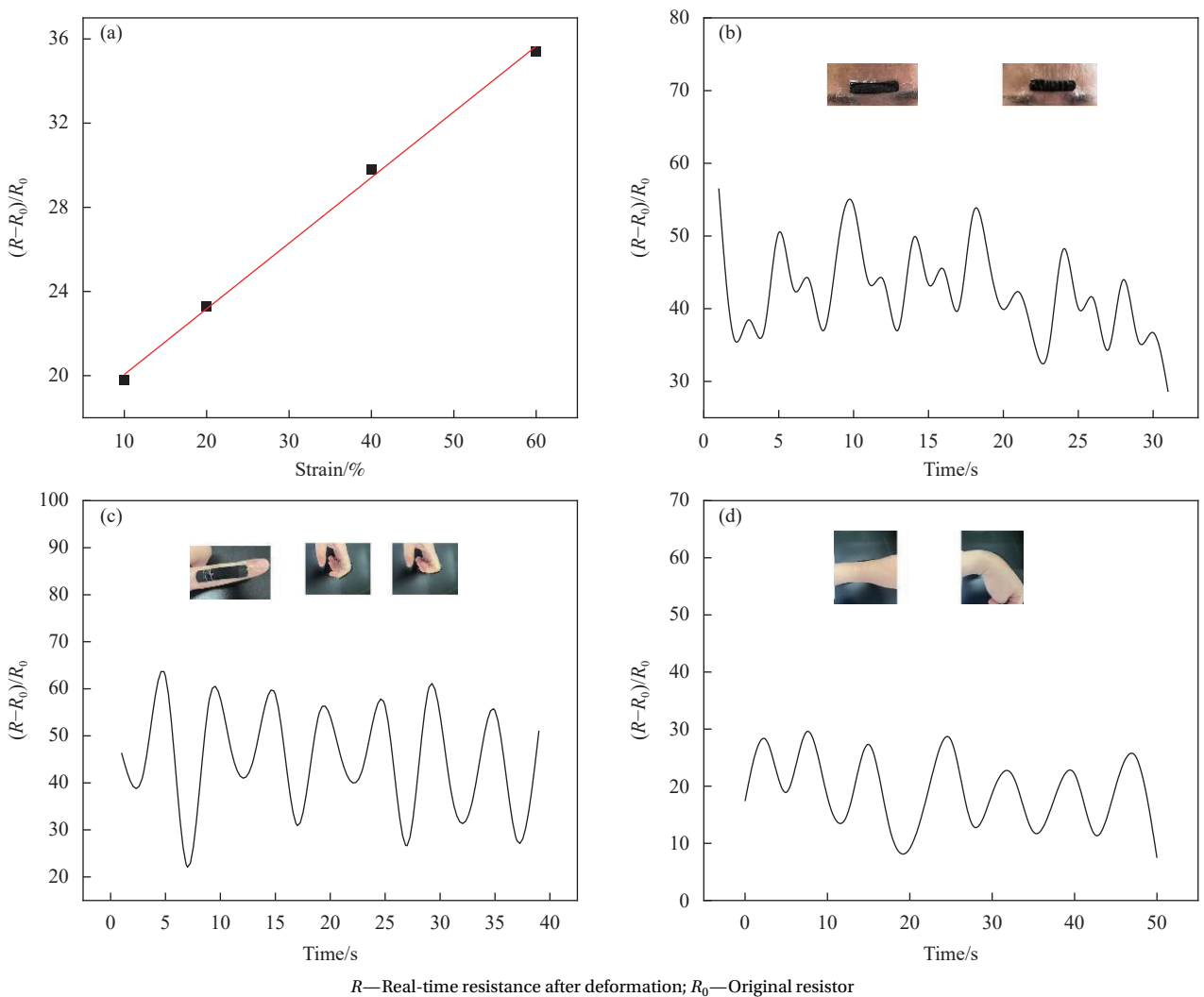


图9 (a) 不同形变下的相对电阻变化; 检测人体眉头 (b)、食指 (c) 和手腕 (d) 运动时的相对电阻变化

Fig. 9 (a) Changes in relative resistance under different pressures; Detecting changes in relative resistance of the human body during eyebrows (b), index finger (c) and wrist movement (d)

成稳定的电信号，可应用于可穿戴传感和电子皮肤等领域，用于监测人体实时的运动情况。

3 结论

(1) 采用了一种简单的方法制备了低成本、环境友好性、高强度、抗菌、抗溶胀的多功能导电水凝胶。P₁₅NAB具有优秀的拉伸强度(应力357 kPa，断裂形变达504%)、良好的导电性(导电率为146 mS/m)、优秀的抗菌性能和优异的抗溶胀性(浸泡15 d溶胀率仅4.56%)。

(2) P₁₅NAB具有显著的抗菌性能，比P₁₅NA和P₂₀NAB更优秀的抗菌性。P₁₅NAB优异的抗溶胀性，在浸泡15 d后，断裂强度和断裂伸长率变化分别不超过20%和0.1%。

(3) P₁₅NAB表现出稳定的电化学性质和高电

导率，在不同压力产生不同的应变下，显示出稳定的相对电阻变化，具有良好的压敏性，故其可应用于压力传感器。P₁₅NAB作为传感器来监测人体实时的运动情况时，能将手指、手腕和眉头运动信号转换成稳定的电信号，因此其可应用于电子皮肤和可穿戴传感器等领域。

参考文献：

[1] 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. Classification of conductive composite hydrogels and their application in flexible wearable devices[J]. Acta Materialae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 1879-1895(in Chinese).

- [2] TIAN Y, WANG Z, CAO S, et al. Connective tissue-inspired elastomer-based hydrogel for artificial skin via radiation-induced penetrating polymerization[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 636.
- [3] XIE T, OU F, NING C, et al. Dual-network carboxymethyl chitosan conductive hydrogels for multifunctional sensors and high-performance triboelectric nanogenerators[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 333: 121960.
- [4] CHEN J, LIU F, ABDIRYIM T, et al. An overview of conductive composite hydrogels for flexible electronic devices[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(2): 35.
- [5] 徐密, 张良, 何志仙. 纳米罗勒精油/聚乙烯吡咯烷酮-聚乙烯醇水凝胶伤口敷料制备及性能表征 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(2): 748-760.
XU Mi, ZHANG Liang, HE Zhixian. Preparation and characterization of basil essential oil nanoparticles/polyvinylpyrrolidone-polyvinyl alcohol hydrogel wound dressing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 748-760(in Chinese).
- [6] CHEN K, LIANG K, LIU H, et al. skin-inspired ultra-tough supramolecular multifunctional hydrogel electronic skin for human-machine interaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 102.
- [7] WEN J, WANG S, FENG J, et al. Recent progress in polyaniline-based chemo resistive flexible gas sensors: Design, nanostructures, and composite materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(11): 6190-6210.
- [8] HAN L, LI Y, CHEN C, et al. Multifunctional enhanced energy density of flexible wide-temperature supercapacitors based on MXene/PANI conductive hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149951.
- [9] ZHANG X, ZHANG X, KONG X, et al. Ionic conductive soluble starch hydrogels for biocompatible and anti-freezing wearable sensors[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 210: 112949.
- [10] 王亚芳, 姚安荣, 陈方春, 等. 保湿抗冻型导电水凝胶在柔性电子方面的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(12): 6356-6369.
WANG Yafang, YAO Anrong, CHEN Fangchun, et al. Research progress on moisturizing and anti-freezing conductive hydrogels in flexible electronics[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(12): 6356-6369(in Chinese).
- [11] MAJUMDER M, SAMANTA S, NARJINARY M B, et al. Highly sensitive and wearable ZnO-graphene nanocomposite-based strain sensors for human motion detection[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(13): 14226-14233.
- [12] 师财鑫. 聚苯胺导电水凝胶的制备及其在柔性电极中的应用 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
SHI Caixin. Preparation of polyaniline conductive hydrogel and its application in flexible electrodes [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022(in Chinese).
- [13] BENJAMAA R, ELBOUNY H, ERRATI H, et al. Comparative evaluation of antioxidant activity, total phenolic content, anti-inflammatory, and antibacterial potential of *Euphorbia*-derived functional products[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2024, 15: 1345340.
- [14] BAI Z, JIANG J, ZHU H, et al. Multi-network PVA/SA aerogel fiber: Unveiling superior mechanical, thermal insulation, and extreme condition stability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 223: 110734.
- [15] LIU X, CAO Y, WANG H, et al. Phytic acid cross-linked and Hofmeister effect strengthened polyvinyl alcohol hydrogels for zinc ion storage[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(5): 554-557.
- [16] LI Y, LI Y, CAO R, et al. Amplifying the mechanical resilience of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) films with the addition of boric acid[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(13): 6321-6332.
- [17] LIU Z, LIU Z, SHU B, et al. One-pot preparation of tough, anti-swelling, antibacterial and conductive multiple-cross-linked hydrogels assisted by phytic acid and ferric trichloride[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(32): e54243.
- [18] WANG G, LIU Y, ZU B, et al. Reversible adhesive hydrogel with enhanced sampling efficiency boosted by hydrogen bond and van der Waals force for visualized detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140493.
- [19] LUO J, HU Y, LUO S, et al. Strong and multifunctional lignin/liquid metal hydrogel composite as flexible strain sensors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(18): 7105-7114.
- [20] XIAO S, LAO Y, LIU H, et al. A nanocomposite hydrogel loaded with Ag nanoparticles reduced by aloe vera polysaccharides as an antimicrobial multifunctional sensor[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 267: 131541.
- [21] LEI Z, LIANG H, SUN W, et al. A biodegradable PVA coating constructed on the surface of the implant for preventing bacterial colonization and biofilm formation[J]. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 2024, 19: 175.
- [22] ZHOU Q, ZHAO Y, DANG H, et al. Antibacterial effects of

phytic acid against foodborne pathogens and investigation of its mode of action[J]. [Journal of Food Protection](#), 2019, 82(5): 826-833.

[23] AUNG Y Y, KRISTANTI A N, KHAIRUNISA S Q, et al. Inactivation of HIV-1 infection through integrative blocking with amino phenylboronic acid attributed carbon dots[J]. [ACS Biomaterials Science & Engineering](#), 2020, 6(8): 4490-4501.

[24] MOURER M, FONTANAY S, DUVAL R E, et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation as antibacterial agents of water-soluble calix[4]arenes and phenol derivatives incorporating carboxylate groups[J]. [Helvetica Chimica Acta](#), 2012, 95(8): 1373-1386.

[25] DU P, WANG J, HSU Y I, et al. Hydrophobic association hydrogel enabled by multiple noncovalent interactions for wearable bioelectronics in amphibious environments[J]. [Chemistry of Materials](#), 2024, 36(3): 1318-1332.

[26] ZHANG M, CHEN S, SHENG N, et al. Anisotropic bacterial cellulose hydrogels with tunable high mechanical performances, non-swelling and bionic nanofluidic ion transmission behavior[J]. [Nanoscale](#), 2021, 13(17): 8126-8136.