

李夫凯,朱凤博. 强韧抗菌聚乙烯醇基导电水凝胶的制备及其应变传感器应用[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2025, 40(4): 114–124. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.04.014

LI F K, ZHU F B. Preparation of Tough Antibacterial Polyvinyl Alcohol-Based Conductive Hydrogel and Its Application in Strain Sensors [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2025, 40(4): 114–124. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.04.014

强韧抗菌聚乙烯醇基导电水凝胶的制备 及其应变传感器应用

李夫凯*, 朱凤博

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 设计了具有抗菌特性的强韧聚乙烯醇(PVA)离子导电水凝胶,并开展了其柔性传感应用的研究.通过原位熔融接枝反应将聚六亚甲基胍盐酸盐(PHMG)接枝到淀粉链上,随后将PHMG接枝淀粉引入PVA水凝胶基体,完成PVA抗菌水凝胶制备.之后浸泡硫酸钠溶液,利用盐析效应完成PVA基强韧抗菌离子导电水凝胶制备.离子导电水凝胶配方中固含量(PVA:PHMG接枝淀粉)质量百分比为9:1且硫酸钠浓度为1.2 mol/L时力学性能最佳,弹性模量为0.32 MPa、抗拉强度为1.07 MPa、拉伸断裂伸长率为530%,而韧性为2.96 MJ/m³,此时离子电导率为24 mS/cm,PHMG接枝淀粉的引入使此配方水凝胶具有对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌99.9%的抑菌率.PVA/PHMG接枝淀粉抗菌离子导电水凝胶制备的传感器具有良好的线性,灵敏度因子GF = 0.13,并且可以精确地监测人体不同关节的动作.

关键词: 聚乙烯醇水凝胶; 离子导电; 抗菌; 强韧; 柔性传感器

中图分类号: TQ427

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2025)04-0114-11

Preparation of Tough Antibacterial Polyvinyl Alcohol-Based Conductive Hydrogel and Its Application in Strain Sensors

LI Fukai, ZHU Fengbo

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: This paper designs a mechanically robust and antibacterial poly(vinyl alcohol) (PVA)-based ionically conductive hydrogel and discusses its application in flexible sensing. Polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG)-grafted starch is synthesized via an in-situ melt-grafting reaction and subsequently incorporated into a PVA hydrogel matrix to fabricate an antibacterial PVA hydrogel. Subsequent immersion in a sodium sulfate (Na₂SO₄) solution induces a salting-out effect, yielding a mechanically reinforced and antibacterial PVA-based ionically conductive hydrogel. The optimized formulation, with a solid content mass ratio of PVA to PHMG-grafted starch at 9:1 and a Na₂SO₄ concentration of 1.2 mol/L, exhibited superior mechanical properties: an elastic modulus of 0.32 MPa, tensile strength of 1.07 MPa, tensile elongation at break of 530%, and toughness of 2.96 MJ/m³. Concurrently, this formulation has achieved an ionic conductivity of 24 mS/cm and demonstrated remarkable antibacterial efficacy, with inhibition rates of 99.9% against both *Staphylococcus*

收稿日期: 2025-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52473018)

* 通信作者, E-mail: lifukai0720@163.com

aureus and *Escherichia coli* attributed to the PHMG-grafted starch. Furthermore, flexible sensors has fabricated from the PVA/PHMG-grafted starch hydrogel exhibited excellent linearity with a sensitivity gauge factor (GF) of 0.13 and demonstrated precise monitoring capabilities for various human joint movements. This work highlights the material's potential for advanced wearable sensing technologies.

Keywords: poly(vinyl alcohol) hydrogel; ionic conductivity; antibacterial; mechanical strength; flexible sensor

柔性应变传感器因其轻质可靠、柔韧性强等优点在可穿戴电子设备、医疗健康监测和运动监测等领域具有很好的应用前景^[1-3].需要人体直接且长时间接触的柔性应变传感器不仅须具备优异的导电性能和高延展性,还应兼具良好的生物相容性与长效抗菌特性^[4].

聚乙烯醇(PVA)基离子导电水凝胶因其良好的生物相容性、易调控的力学性能和低成本易加工特性,而成为一种理想的柔性基体材料^[5-6].聚乙烯醇水凝胶有多种成胶方法,包括戊二醛交联法、硼砂交联法、 γ 射线/电子束辐照法和冻融循环法等交联方式^[7-10].当前普遍采用以戊二醛为代表的化学交联剂构建化学交联聚乙烯醇水凝胶,以满足对力学性能的需求^[11].如WU等^[12]通过引入化学交联(硼酸酯共价键、金属配位键)与物理交联(PVA微晶)开发一种基于多重交联的聚乙烯醇/纤维素纳米纤维复合离子导电水凝胶,引入 Fe^{3+} 和 Na^+ (来自硼砂水解)作为自由离子,赋予水凝胶稳定的导电性,优化水凝胶的机械性能、抗疲劳性和导电性,以满足人体运动监测的需求.然而,化学交联剂如果不能清除干净则会削弱了其在柔性应变传感器中的应用;WU等^[13]通过霍夫迈斯特效应调控PVA链的聚集状态,成功实现了水凝胶力学性能的宽范围调节.另一方面,聚乙烯醇基离子导电水凝胶在面向柔性应用时还面临细菌定向繁殖所引发的潜在风险.微生物在水凝胶传感器上的增殖可能形成生物膜,改变材料的导电性,严重干扰电信号,导致信号漂移或失真^[14].为解决抗菌物质易从凝胶中析出的问题,方媛^[15]将高效广谱抗菌剂聚六亚甲基胍盐酸盐(PHMG)以化学交联技术接枝上具有丰富的羟基官能团的淀粉,再将PHMG接枝淀粉引入聚乙烯醇水凝胶,制备了具有长效抗菌性能的抗菌淀粉/PVA水凝胶抗菌敷料.

本文以生物大分子环氧大豆油(ESO)为交联剂,通过原位熔融接枝反应制备了PHMG接枝淀粉(PHMG-g-Starch),并采用一锅冻融法制备PVA/PHMG接枝淀粉水凝胶基体.这一设计不仅赋予了PVA基水凝胶抗菌性能,PHMG接枝淀粉携带的具有正电的官能团还可通过降低离子迁移能垒的策略提高水凝胶的离子电导率.随后将凝胶基体浸入硫酸钠溶液,在提高PVA/PHMG接枝淀粉水凝胶导电性能的同时,利用盐析效应增强抗菌导电水凝胶的机械性能.使用SEM和FTIR表征水凝胶的微观结构和化学组成.利用力学性能测试和电化学阻抗法验证水凝胶的机械性能和导电能力.最后,验证了该强韧抗菌水凝胶在柔性传感方面的应用潜力.

1 试验方法

1.1 聚乙烯醇/PHMG接枝淀粉抗菌导电水凝胶制备

1.1.1 PHMG接枝淀粉制备

所有原料混合前于80℃干燥12h以去除水分,之后按淀粉:环氧大豆油:聚六亚甲基胍盐酸盐:甘油的重量比为100:35:5:5称取原料,共混物经高速搅拌机混合30min,接着在室温25℃下均质2h.然后,将共混物放入实验室单螺杆挤出机中进行反应性挤出,挤出机螺杆温度分布为110/125/135℃,螺杆转速为80r/min,螺杆直径(D)为20mm,长度为28 D .挤出的PHMG接枝淀粉经过风冷后利用粉碎机研磨成粉状以利于溶解,制备所得PHMG接枝淀粉命名为P-g-S.

1.1.2 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶制备

首先,制备PVA/PHMG接枝淀粉水凝胶混合溶液,将一定量的PHMG接枝淀粉加入去离子水中,用保鲜膜覆盖烧杯以阻止水浴加热溶解过程中水的蒸发,向PHMG接枝淀粉溶液加入磁子后放入集热式磁力搅拌器中,设置温度为95℃,搅拌速度为300r/min,持续搅拌2h直至形成均匀且黏稠的乳白色液体,并且没有白色的不溶颗粒.将与PHMG接枝淀粉成一定比例的PVA继续加入PHMG接枝淀粉溶液,设置温度为95℃,搅拌速度为300r/min,持续搅拌2h直至形成均匀液体.该液体就是PVA/PHMG接枝淀粉

水凝胶的预凝胶溶液。

采用了冻融循环的方法成胶。将上述溶液注入玻璃模具中,放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中冷冻 6 h,之后取出在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下融化,持续 4 h,以此方法循环冻融 3 次,此时制备所得 PVA/P-g-S 水凝胶样品命名为 $x\text{PVA}/y\text{P-g}(x:y=9:1,8:2,7:3,6:4,5:5)$,为聚乙烯醇与 PHMG 接枝淀粉质量百分数之比)。将上述制备完成的 PVA/P-g-S 水凝胶放入配置好的饱和浓盐水中静置 24 h,此时制备所得 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 导电抗菌水凝胶样品命名为 $x\text{PVA}/y\text{P-g-S}/z(z=1.6,1.2,0.8,0.4\text{ mol/L})$,即浸泡所用硫酸钠溶液浓度)。

1.2 材料形貌和结构表征方法

1.2.1 冻干凝胶截面微观形貌

通过场发射扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 300)观察断裂面。样品在液氮中冷冻 4 h 后断裂取热电水凝胶截面,冷冻干燥 48 h,黏附导电胶并利用溅射仪喷金处理后观察凝胶截面,观察时施加加速电压 2 kV。

1.2.2 差示扫描量热分析

使用差示扫描量热法(DSC 204F1)分析样品结晶度变化。采用 LIN 表征 PVA 水凝胶结晶度的样品制备方法,即首先将样品浸泡在含有 10 mL 戊二醛(25%, Sigma-Aldrich, G6257)、1.5 mL 盐酸(9.5%~10.0% wt%; J.T. Baker, 9535-02)和 50 mL 去离子水中 2 h^[16]。之后,将样品在去离子水浴中透析,以去除残留的盐酸。在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱中烘干样品水分。之后将样品置于 DSC 坩埚中,通入氮气,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。结晶度 X 计算方法见式(1)。

$$X = \frac{\frac{H_c}{H_c^0}}{(1 - \frac{H_r}{H_w^0})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_c 为 $200\sim 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热转变峰的积分; H_r 为 $25\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热转变峰的积分; $H_c^0 = 138.6\text{ J/g}$ 为平衡熔点测量得到的 100 wt%结晶 PVA 的熔化焓; $H_w^0 = 2\text{ }260\text{ J/g}$ 为水的蒸发潜热^[17-18]。

1.2.3 傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶红外光谱仪(TENSOR27)对水凝胶的化学结构进行分析。试验设置:ATR 模式下,需将样品放置在全反射附件下,旋转探头调节旋钮对样品施加一定压力后,在波数范围为 $400\sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 内扫描 3 次以获得红外光谱信息。压片法模式下,取约 5 mg 样品加入一定量的溴化钾中,经充分研磨后使用粉末压片机压制成透明薄片后表征样品。所有光谱数据均扣除空气背景干扰。

1.3 材料性能测试方法

1.3.1 抑菌圈测试

使用 PBS 溶液分别将大肠杆菌与金黄色葡萄球菌菌液稀释至 $10^6\text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,之后取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 均匀涂布于 LB 固体培养基上。用 10 mm 打孔器打孔取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 灭菌完成的样品分别加至孔内,将培养皿放于恒温培养箱中 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 24 h。培养完成取出后,用相机拍照测量记录抑菌圈大小。

1.3.2 平板涂布抑菌测试

1) 培养基配制

LB 液体培养基:用量筒量取蒸馏水倒入试剂瓶中,天平分别称取一定量 LB 肉汤培养基加入试剂瓶混匀后,设置高温高压蒸汽灭菌锅 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$,灭菌 15 min 后待用。

LB 固体培养基:用量筒量取蒸馏水倒入试剂瓶中,天平分别称取一定量 LB 肉汤培养基和琼脂粉,并加入试剂瓶混匀,之后设置高温高压蒸汽灭菌锅 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$,灭菌 15 min。培养基冷却后,吸取 15 mL 培养基倒入一次性无菌平皿中。

2) 细菌悬液制备

向 3 支 12 mL 细菌培养管中各加入 3 mL LB 液体培养基,分别向液体培养基中加入从金黄色葡萄球菌和大肠杆菌固体培养基上挑取的单菌落,另一支作为空白对照组。3 支培养管均放于恒温振荡器中 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ r}/\text{min}$ 振荡培养过夜 15 h。

3) 共培养及计算抑菌率

用无菌 PBS 溶液将菌液稀释至 $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$, 将预先经过紫外灯消毒处理的样品转移至 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 稀释后菌液, 对照组不加样品. 放于 37°C 恒温培养箱中振荡培养 6 h. 之后, 使用无菌 PBS 溶液将菌液做连续 10 倍稀释, 取 $100 \mu\text{L}$ 稀释液均匀涂布于 LB 固体培养基上. 放入 37°C 恒温培养箱中培养 18 h, 用相机拍照测量记录菌落数.

抑菌率 Q 的计算公式见式(2).

$$Q = 1 - \frac{B}{A} \times 100\%. \quad (2)$$

式中: B 为测试样品的菌落数; A 为空白样品的菌落数.

1.3.3 拉伸力学性能

万能试验机 (instron 5865) 进行测试. 抗菌离子导电水凝胶的力学拉伸性能是在 instron 材料万能试验机上进行测试, 样品制备成哑铃型样条夹在气动夹具之间, 设定夹持间距为 20 mm, 设定拉伸测试的测试速度为 100 mm/min.

1.3.4 离子导电能力测试

电化学工作站 (Autolab PGSTAT204) 测量评估水凝胶的离子电导率. 完成导电水凝胶制备后, 将凝胶夹持在两片铜电极之间, 采用两线法连接待测样品和电化学工作站. 利用热电水凝胶的电化学阻抗谱图获得离子电导率, 频率范围设置为 $10^{-1} \sim 10^6 \text{ Hz}$. 体积电阻 R 由与实轴的截距决定. 离子电导率 σ 的计算公式如式(3)所示.

$$\sigma = \frac{L}{RA}. \quad (3)$$

式中: L 为电极间距; R 为体积电阻; A 为电极与凝胶接触部分截面积.

2 结果与讨论

2.1 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 导电水凝胶的设计与制备

本文首先通过原位熔融接枝反应将 PHMG 接枝到淀粉链上, 解决了抗菌成分易流失的问题, 该制备流程如图 1 所示.



图1 PHMG 接枝淀粉制备

如图 2 制备流程图所示, 将 PHMG 接枝淀粉引入聚乙烯醇聚合物网络中, 利用冻融循环的制备手段构建抗菌聚乙烯醇基水凝胶基体. 最后, 通过浸泡 Na_2SO_4 溶液将 Na_2SO_4 引入水凝胶基体构建强韧抗菌离子导电水凝胶.

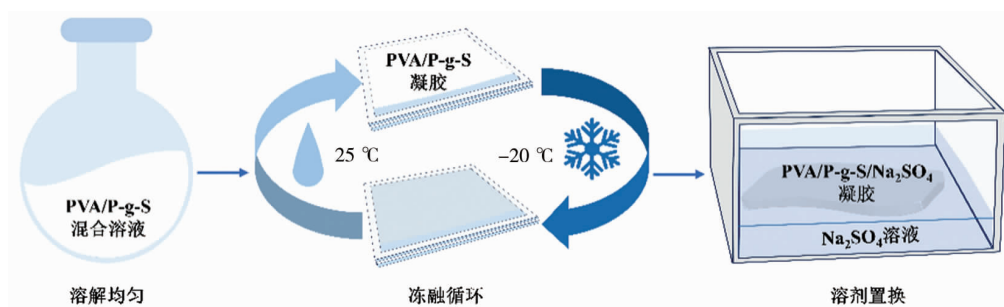


图2 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶制备

2.2 PVA/P-g-S/Na₂SO₄ 抗菌导电水凝胶的结构和微观形貌

2.2.1 化学结构分析

采用傅里叶红外光谱仪对水凝胶的化学结构进行分析.图 3(a)由上至下分别为淀粉(Starch)、PHMG、PHMG 接枝淀粉、PVA、9PVA/1P-g-S 和 9PVA/1P-g-S/1.2 样品的红外光谱图.样品为冷冻干燥后使用压片法制备.淀粉是由 D-葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键(直链淀粉)和 α -1,4-/ α -1,6-糖苷键(支链淀粉)连接而成的,整体呈现非还原性特征天然高分子多糖.其特征峰是 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基伸缩振动的宽峰, $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-H 的伸缩振动峰, $1\,162, 1\,082\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-O-C 糖苷键伸缩振动峰^[19].在聚六亚甲基胍盐酸盐 PHMG 的红外谱图中, $3\,350\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,170\text{ cm}^{-1}$ 为伯胺基中 N-H 的伸缩振动峰, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 为胍基中 C=N 的伸缩振动吸收峰,上述 3 处峰位为 PHMG 的红外特征峰,另外 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 的 N-H 弯曲振动峰与 C=N 的重叠形成较强的峰^[20].与淀粉和聚六甲基胍盐酸盐 PHMG 的特征红外峰相对比,PHMG 接枝淀粉 Starch-g-PHMG 的红外光谱图中在 $1\,745\text{ cm}^{-1}$ 出现了环氧大豆油 ESO 中酯基的 C=O 的特征峰,表明 PHMG 已经成功经由 ESO 在淀粉分子链上羟基位点接枝.与纯聚乙烯醇的红外光谱图对比,添加了 1% PHMG 接枝淀粉的 9PVA/1P-g-S 的红外光谱图中出现了 PHMG 接枝淀粉胍基的 C=N 伸缩振动峰,表明 PHMG 通过接枝淀粉成功引入聚乙烯醇水凝胶基体.进一步浸泡 1.2 mol/L 硫酸钠溶液的 9PVA/1P-g-S/1.2 的红外光谱图中 620 cm^{-1} 处的峰或可归因于硫酸根离子的不对称边角振动峰,表明硫酸钠成功引入 PVA/PHMG 抗菌水凝胶基体,与未浸泡硫酸钠的 9PVA/1P-g-S 样品红外光谱图 $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处的 -OH 伸缩振动峰对比,浸泡 1.2 M 硫酸钠溶液的 9PVA/1P-g-S/1.2 样品红外光谱图中 -OH 伸缩振动峰向高波数移动至 $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 并且吸收峰面积显著增加.这是因为盐析法使 9PVA/1P-g-S 水凝胶更加紧密,加强了聚合物网络之间的物理交联.

图 3(b)为使用 ATR 法直接表征的浸泡不同浓度硫酸钠溶液的红外光谱图.与未浸泡硫酸钠溶液的 9PVA/1P-g-S 水凝胶对比,浸泡不同浓度硫酸钠溶液 24 h 的 9PVA/1P-g-S/ z ($z=0.4, 0.8, 1.2, 1.6\text{ mol/L}$) 水凝胶的红外光谱图显示在 $1\,093\text{ cm}^{-1}$ 处出现硫酸根离子的反对称振动峰,并且随浸泡硫酸钠溶液浓度的升高,其峰强度逐渐增大.

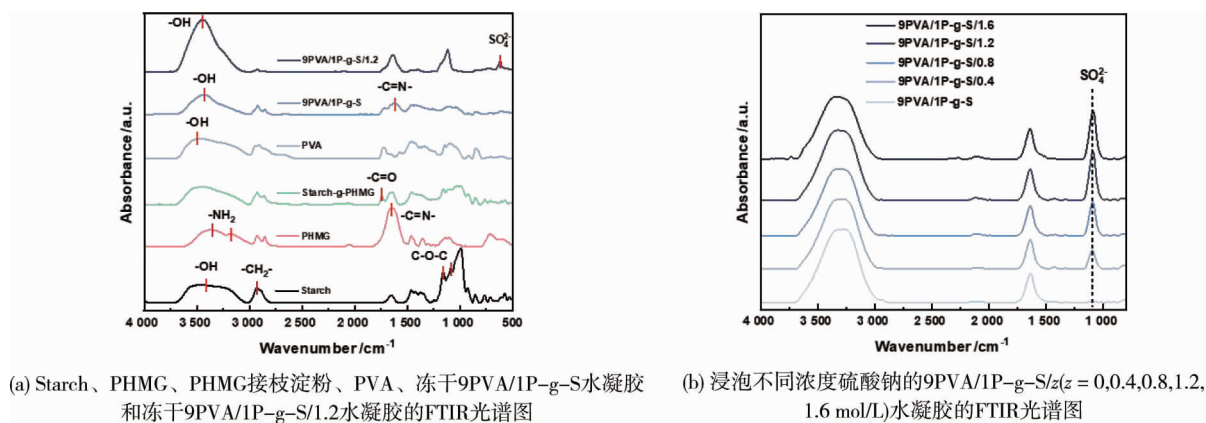
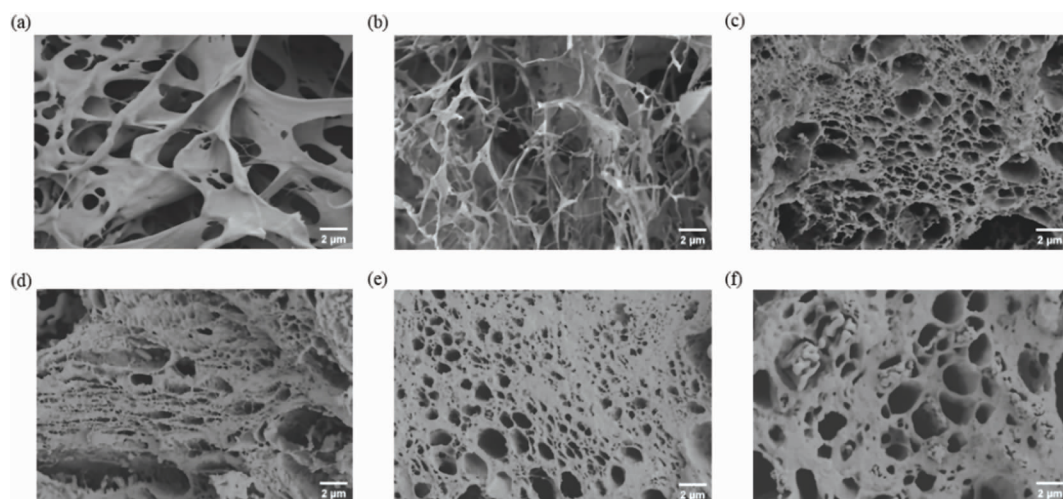


图3 傅里叶红外光谱图

2.2.2 微观形貌分析

为了观察使用盐析效应后抗菌导电水凝胶的内部微观形貌结构,本文使用扫描电子显微镜表征水凝胶的截面.图 4(a)和图 4(b)分别是在扫描电镜下所观察到的 9PVA/Starch 和 9PVA/1P-g-S 水凝胶的微观形貌,9PVA/1P-g-S 水凝胶中聚乙烯醇链段与带正电的 PHMG 接枝淀粉构成了链段疏松纤细的网络结构,有利于抗菌水凝胶抗菌性能的实现.图 4(c)~图 4(f)为浸泡不同浓度硫酸钠溶液的 9PVA/1P-g-S/ z ,随硫酸钠浸泡浓度的逐渐提高,在硫酸根离子盐析作用下,聚合物链段逐渐形成致密多孔的蜂窝状网络结构,为抗菌水凝胶提供了离子迁移的通道.

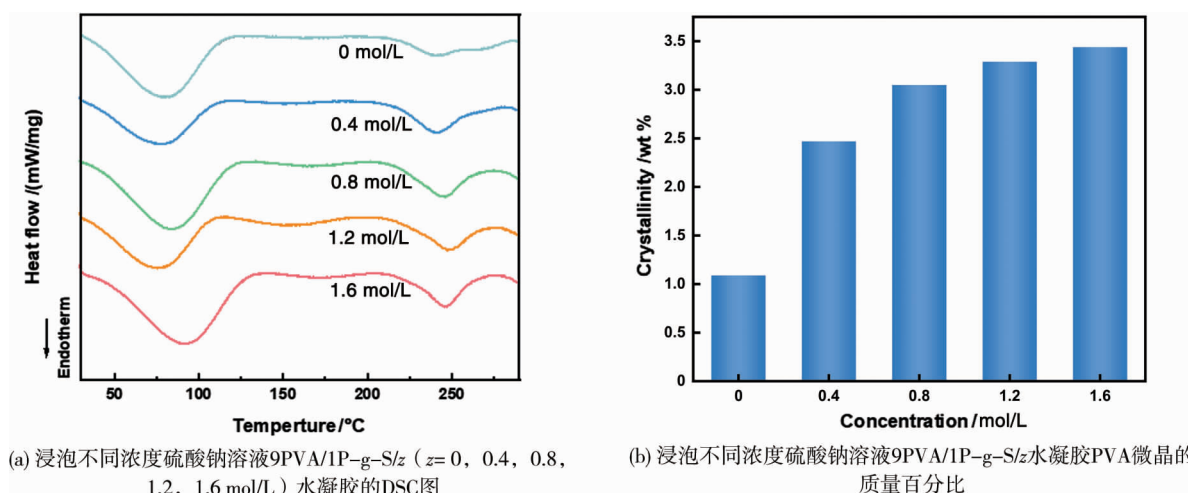


(a) 聚乙烯醇/淀粉水凝胶的扫描电镜图像; (b)~(f) 浸泡不同浓度硫酸钠溶液 9PVA/1P-g-S/ z ($z = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ mol/L}$) 的扫描电镜图像

图4 导电水凝胶的微观形貌

2.2.3 差示扫描量热法分析

为进一步分析硫酸钠溶液的盐析效应对抗菌导电水凝胶的影响,通过差示扫描量热法(DSC)表征了凝胶结晶度的变化,并借助式(1)计算干样品中PVA微晶质量百分比.图5(a)展示了9PVA/1P-g-S水凝胶的DSC图和浸泡了不同浓度硫酸钠溶液的9PVA/1P-g-S/ z ($z = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ mol/L}$)的DSC图,图5(a)中50~140℃的吸热峰为残余水的挥发,而200~275℃处的吸热峰可归因于PVA微晶的熔化^[16].未浸泡硫酸钠的9PVA/1P-g-S水凝胶的PVA微晶熔化峰峰位处于240℃,浸泡0.4, 0.8, 1.2, 1.6 mol/L的9PVA/1P-g-S/ z 水凝胶的PVA微晶熔化峰峰位向更高温度偏移,分别处于243, 247, 250, 249℃.如图3~图4所示:分析了浸泡硫酸钠溶液前后和浸泡不同浓度硫酸钠溶液后,水凝胶中PVA微晶质量百分比的变化,未经过盐析效应处理的9PVA/1P-g-S水凝胶的PVA微晶质量百分比最小,浸泡硫酸钠溶液后PVA微晶质量百分比随浸泡溶液浓度的升高而升高.



(a) 浸泡不同浓度硫酸钠溶液9PVA/1P-g-S/ z ($z = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ mol/L}$) 水凝胶的DSC图

(b) 浸泡不同浓度硫酸钠溶液9PVA/1P-g-S/ z 水凝胶PVA微晶的质量百分比

图5 水凝胶的差示扫描量热分析

2.3 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的抗菌性能

在实际使用过程中,当聚乙烯醇基导电水凝胶作为柔性电子器件应用于人体表面时,抗菌性能是长期稳定使用和避免感染的关键.在聚乙烯醇/PHMG接枝淀粉水凝胶中,抗菌淀粉接枝的PHMG携带具有正电荷的胍盐官能团会与带负电的微生物发生强静电吸附,其长链聚合物结构可插入微生物的磷脂双层中,通过疏水相互作用破坏细胞膜的完整性,导致膜穿孔或完全崩解,细胞内容物(如蛋白质、离子)泄漏,引发渗透压失衡,最终导致微生物死亡^[21].为评估聚乙烯醇/PHMG接枝淀粉水凝胶的抗菌性能,以两种最常见细菌即大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为研究对象,通过体外试验检测其抗菌活性.如图6(a)和图6(b)所示,与对照

组相比,9PVA/1Starch 水凝胶上存在一定的细菌繁殖.与此形成鲜明对比的是,当细菌与 9PVA/1P-g-S 一起培养时,观察到细菌被完全消灭.经过统计计算得出 PSCH 对 2 种细菌的抑菌率高达 99.9%.

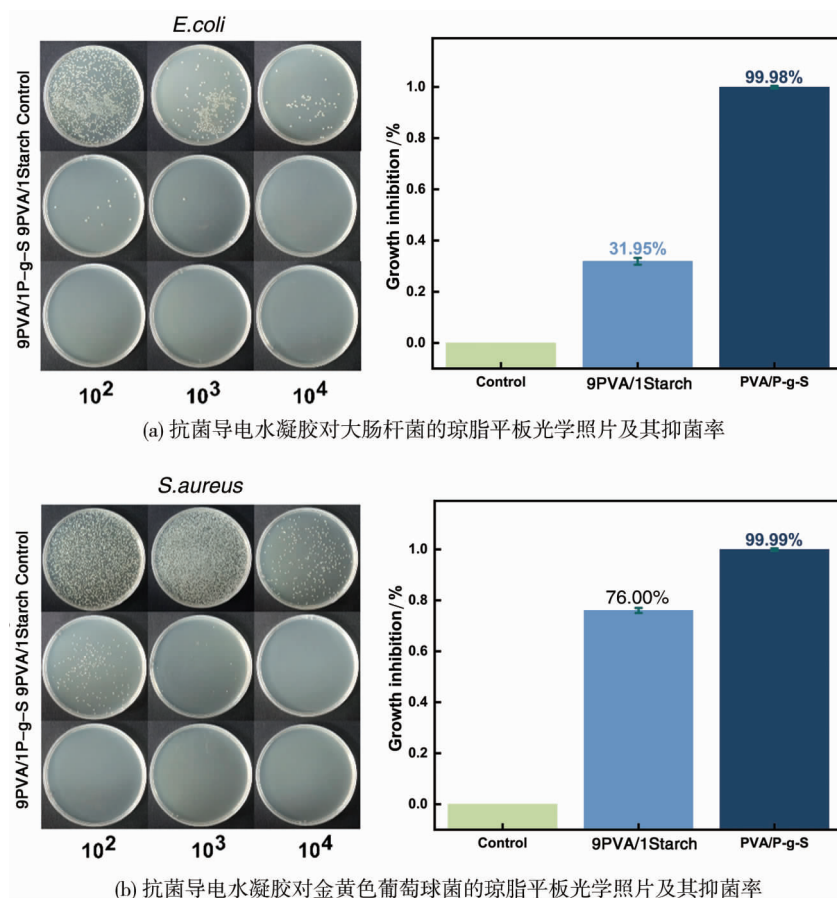


图 6 抗菌导电水凝胶的抑菌性能

如图 7 所示,利用抑菌圈测试了 PVA/S-g-P 水凝胶的抗菌性能,测试结果表明 PVA/S-g-P 水凝胶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有一定的抗菌效果(抑菌圈 2 mm),说明 PHMG 的引入可以改善 PVA 水凝胶抗菌能力.

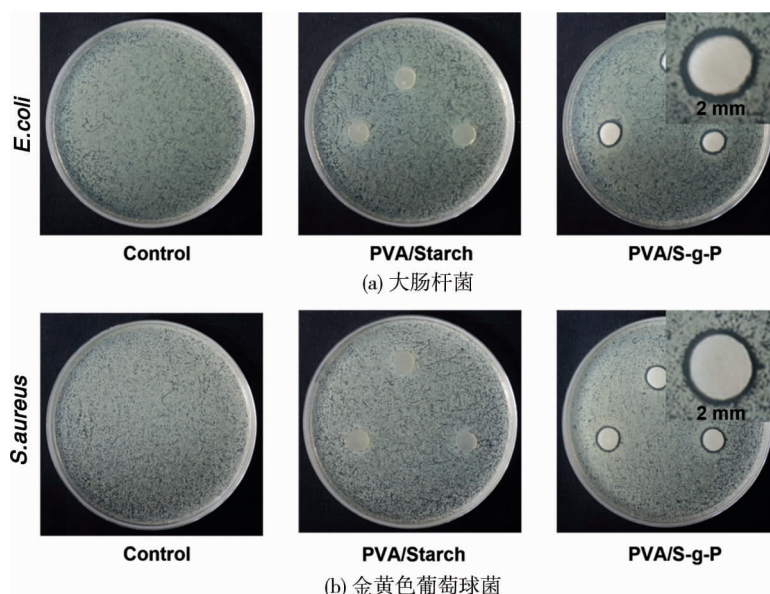


图 7 抑菌圈测试光学照片

2.4 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的力学性能

为探究接枝淀粉与聚乙烯醇间不同比例配方和浸泡不同浓度硫酸钠溶液对于抗菌导电水凝胶力学性能的影响,通过拉伸测试对 $x\text{PVA}/y\text{P-g-S}/1.6$ 水凝胶和 $9\text{PVA}/1\text{P-g-S}/z(z = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ mol/L})$ 水凝胶的机械性能进行了表征,其中,固定盐浓度情况下(硫酸钠浓度为 1.6 mol/L)水凝胶中聚乙烯醇与接枝淀粉质量百分数之比分别为 $9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5$;固定聚乙烯醇与接枝淀粉质量百分数之比为 $9:1$ 情况下,所使用的硫酸钠浓度分别为 $0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ mol/L}$ 。

如图 8(a)~图 8(c) 所示,应力-应变曲线表明调节聚乙烯醇与接枝淀粉的质量分数百分比可调节 PVA/P-g-S 抗菌导电水凝胶的力学性能,具有最高聚乙烯醇加量的比例为 $9:1$ 的 $9\text{PVA}/1\text{P-g-S}/1.6$ 抗菌导电水凝胶具有相对最高的力学性能,与性能相对较差的 $5\text{PVA}/5\text{P-g-S}/1.6$ 相比,弹性模量增加约 3 倍达到 0.31 MPa ,抗拉强度增加 6 倍为 0.8 MPa ,断裂伸长率增大 2.7 倍为 448% ,最终韧性增大 19 倍为 1.88 MJ/m^3 。如图 8(d)~图 8(f) 所示,应力-应变曲线显示浸泡硫酸钠溶液可增强 PVA/P-g-S 抗菌导电水凝胶力学性能,在 $0 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ 浓度范围内随硫酸钠溶液浓度增加而增大,但当盐浓度超过 1.6 mol/L 时,水凝胶的力学性能有所下降。未浸泡硫酸钠溶液 PVA/P-g-S 抗菌导电水凝胶的弹性模量、抗拉强度分别仅有 $0.05, 0.10 \text{ MPa}$,断裂伸长率为 256% 且韧性仅有 0.11 MJ/m^3 ,浸泡 1.2 mol/L 硫酸钠溶液的 $9\text{PVA}/1\text{P-g-S}/1.2$ 抗菌导电水凝胶的弹性模量为 0.32 MPa 、抗拉强度增大 10 倍达到 1.07 MPa ,韧性增大 26 倍达到 2.96 MJ/m^3 ,断裂伸长率增大 2 倍为 530% 。之后随着硫酸钠浓度的进一步增加,抗菌导电水凝胶的力学性能有所下降。

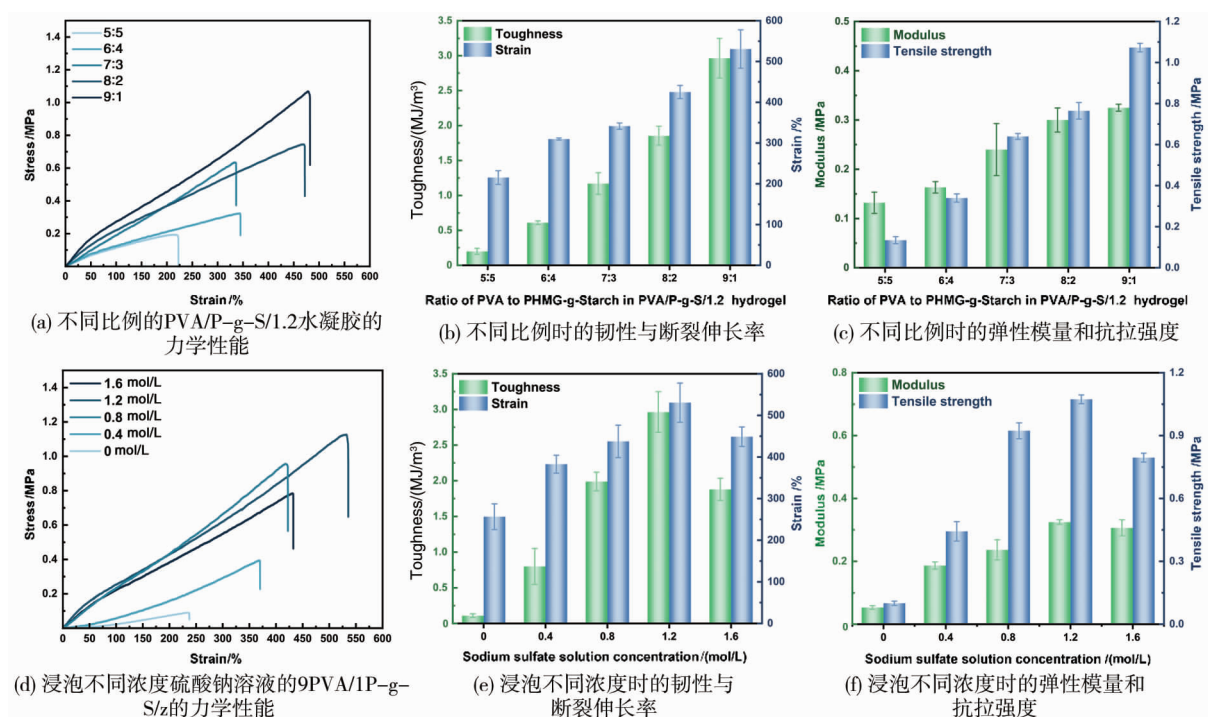


图8 抗菌导电水凝胶的力学性能

2.5 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的导电性能

为了验证 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的电学性能,利用电化学工作站测量了 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的离子电导率对频率的依赖性。如图 9(a) 和图 9(b) 所示,与未经改性的凝胶相比,硫酸钠溶液浸泡后的 PVA 复合凝胶阻抗更低、离子导电性更高,这表明凝胶的离子导电性得到了提高。随着频率的增加,离子电导率值相应减小,这与离子的迁移由远程运动向近程运动的转变有关。高频下,当阻抗变得与频率无关时,表明离子的迁移已完全转变为短程运动^[22]。

如图 9(c) 所示,浸泡硫酸钠溶液后,离子电导率显著增加,由 0.7 mS/cm 增加至 20.0 mS/cm ($\text{PVA}/\text{P-g-S}/0.4$),并随着盐浓度的进一步增加,离子电导率增加至 31.0 mS/cm ,这可归因于凝胶内部可迁移离子

数量提高.由图 9(d)所示,随着凝胶中 PHMG 接枝淀粉的增加,凝胶中带正电官能团数量增加,不但提供了更多可供迁移的离子,更形成了离子导电通道,促进离子的迁移,从而进一步提高了离子电导率.

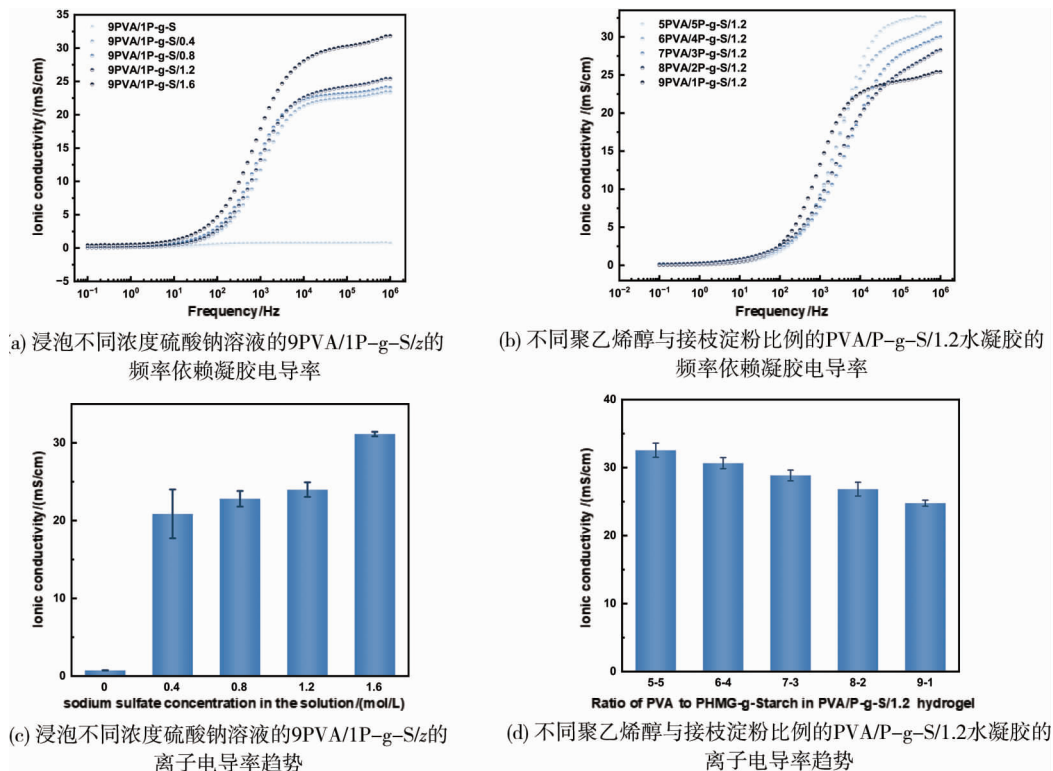


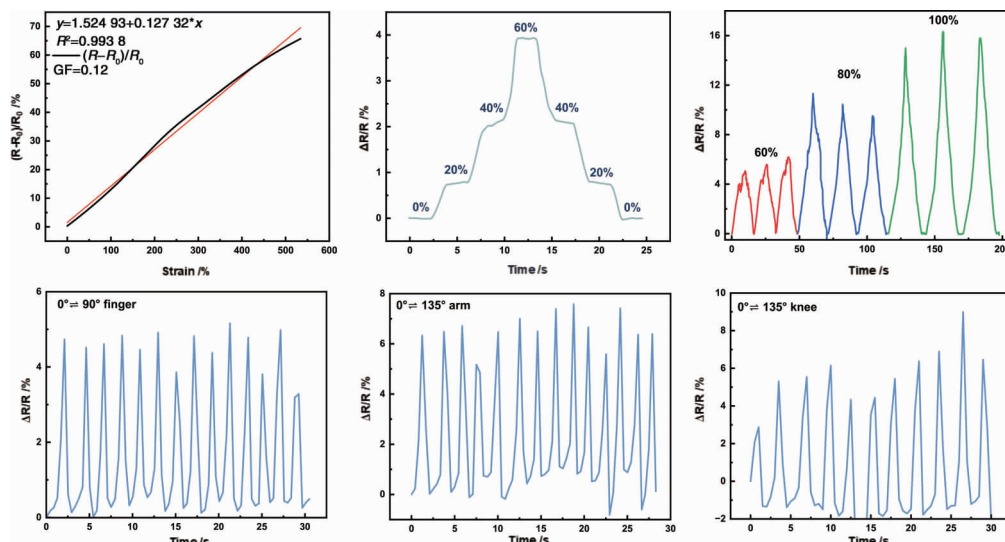
图 9 抗菌导电水凝胶的导电能力

2.6 PVA/P-g-S/ Na_2SO_4 抗菌导电水凝胶的应变传感器应用

离子导电水凝胶有两项重要的应变传感性能参数,分别为线性度和灵敏度.其中线性度是电阻值等电信号的相对差值与外加应变之间的关系,良好的线性意味着信号采集与处理的简化,保证应变传感水凝胶的可靠性和稳定性;灵敏度使用应变灵敏度系数因子(GF, gauge factor)来评估,定义为材料电阻相对变化($\Delta R/R$)与外加应变(ϵ)的比值.因此本小节对 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶的灵敏度和线性度进行分析.

图 10(a)为 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶在 0~500%拉伸应变范围下的相对电阻变化.从图 10 可知:随着拉伸应变的增加,水凝胶的相对电阻变化呈现线性增加的趋势.当拉伸应变达到 500%时, $\Delta R/R$ 的值为 60%.将相对电阻变化与拉伸应变散点图进行线性拟合,得出拟合方程式 $y = 0.12x - 1.52$,且通过线性拟合得出水凝胶的相对电阻变化与外加应变的线性相关系数为 0.993 8,这表明 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶具有优异的线性度.9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶在不同拉伸应变下 3 次循环拉伸试验中的电阻响应如图 10(b)所示,9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶在不同拉伸应变下相对电阻变化,当在 20%,40%和 60%拉伸应变下,9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶的 $\Delta R/R$ 分别增加至 0.75%,2.00%和 4.00%,当拉伸暂停及拉伸应变不变时, $\Delta R/R$ 停留在一个平台值,表明 9PVA/1P-g-S/1.2 还具有一定的稳定性.如图 10(c)所示,当在 60%,80%和 100%拉伸应变下循环拉伸时,9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶的 $\Delta R/R$ 分别增加至 4%,10%和 16%.

由于 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶对应变敏感,具有传感稳定性,其抗菌性能去除了健康风险,9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶作为贴附皮肤的可穿戴传感器具有很大的前景,可以整合到人体表面,用于监测人体活动.将连接了数字源表的水凝胶传感器贴附于人体的各个关节部位,如图 10(d)~图 10(f)所示,水凝胶传感器对应变敏感.将导电水凝胶传感器安装在手指上时,传感器可对手指弯曲做出反应,当弯曲度由 0° 增加至 90° 时,水凝胶被拉伸,从而导致电阻率发生相应变化;当手指重新伸直时,水凝胶回到初始长度,电阻率随之回到初始值.通过反复多次且不同频率地手指运动,水凝胶的电阻信号同样能够快速准确地发生变化.当凝胶贴附于手腕、手臂处时,也能以记录部位运动引起的电信号变化,并且具有良好的再现性.



(a) 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶的相对电阻变化与拉伸应变之间的线性拟合曲线; (b) 9PVA/1P-g-S/1.2 水凝胶的定应变保持; (c) 在不同应变下连续循环拉伸 3 次的相对电阻变化; (d) ~ (f) 手指、手臂、膝盖处的运动检测

图 10 抗菌导电水凝胶的应变传感器应用展示

3 结论

1) 向 PVA 水凝胶中引入 PHMG 接枝淀粉, 9PVA/1P-g-S/1.2 导电水凝胶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有 99.9% 的抑菌率, 解决了聚乙烯醇水凝胶基柔性传感器易因细菌定殖而产生的潜在健康风险。

2) 浸泡硫酸钠溶液增强 PVA 抗菌水凝胶离子电导率和力学性能, 9PVA/1P-g-S/1.2 离子电导率为 25 mS/cm, 力学性能达到 0.31 MPa, 抗拉强度为 0.8 MPa, 断裂伸长率为 448%, 韧性为 1.88 MJ/m³, 完成强韧抗菌离子导电水凝胶的制备。

3) 基于 9PVA/1P-g-S/1.2 导电水凝胶制作的柔性应变传感器具有良好的线性 ($R^2 = 0.9938$) 和稳定性, 对于应变有良好的响应 ($GF = 0.13$), 可用于运动监测。

参考文献:

- [1] XU Q, WU Z J, ZHAO W, et al. Strategies in the preparation of conductive polyvinyl alcohol hydrogels for applications in flexible strain sensors, flexible supercapacitors, and triboelectric nanogenerator sensors: an overview[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6(6): 203.
- [2] GAO W, OTA H, KIRIYA D, et al. Flexible electronics toward wearable sensing[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 523-533.
- [3] WANG X W, LIU Z, ZHANG T. Flexible sensing electronics for wearable/attachable health monitoring[J]. Small, 2017, 13(25): 1602790.
- [4] HE Q H, CHENG Y, DENG Y J, et al. Conductive hydrogel for flexible bioelectronic device: current progress and future perspective[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(1): 2308974.
- [5] LI J Y, DING Q L, WANG H, et al. Engineering smart composite hydrogels for wearable disease monitoring[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 105.
- [6] DEMERLIS C C, SCHONEKER D R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(3): 319-326.
- [7] KAVITHA C M, ESHWARAPPA K M, SHILPA M P, et al. Tuning the optical and electrical properties by gamma irradiation of silver nanoparticles decorated graphene oxide on glutaraldehyde crosslinked polyvinyl alcohol matrix[J]. Materials Research Bulletin, 2024, 173: 112685.

- [8] NAM J W, MOON C H, KIM D H, et al. Dynamically crosslinked poly(vinyl alcohol)/borax strain sensors for organ motion monitoring[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155748.
- [9] EL-SAWY, EL-ARNAOUTY M B, ABDEL A M. γ -irradiation effect on the non-cross-linked and cross-linked polyvinyl alcohol films[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(2): 169–177.
- [10] LI W L, WU Z D, ZHAO J Y, et al. Fabrication of dual physically cross-linked polyvinyl alcohol/agar hydrogels with mechanical stability and antibacterial activity for wound healing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 247: 125652.
- [11] ALVES P M A, CARVALHO R A, MORAES I C F, et al. Development of films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) cross linked with glutaraldehyde[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(7): 1751–1757.
- [12] WU J Z, WU X, YANG F J, et al. Multiply cross-linked poly(vinyl alcohol)/cellulose nanofiber composite ionic conductive hydrogels for strain sensors[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 225: 1119–1128.
- [13] WU S W, HUA M T, ALSAID Y, et al. Poly(vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties *via* the hofmeister effect[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): 2007829.
- [14] QI L B, LIANG R N, JIANG T J, et al. Anti-fouling polymeric membrane ion-selective electrodes[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 150: 116572.
- [15] 方媛. 抗菌敷料用淀粉—聚乙烯醇水凝胶的制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [16] LIN S T, LIU X Y, LIU J, et al. Anti-fatigue-fracture hydrogels[J]. Science Advances, 2019, 5: eaau8528.
- [17] PEPPAS N A, MERRILL E W. Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(6): 1457–1465.
- [18] FIGUEIREDO K C S, ALVES T L M, BORGES C P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(6): 3074–3080.
- [19] 连喜军, 郭俊杰, 刘立增. 淀粉红外峰归属探讨[J]. 粮食加工, 2015, 40(1): 43–45.
- [20] 余磊, 金学平, 张婷, 等. 聚六亚甲基胍基盐酸盐的合成[J]. 应用化工, 2014, 43(1): 192–194.
- [21] LI Z L, CHEN J, CAO W, et al. Permanent antimicrobial cotton fabrics obtained by surface treatment with modified guanidine[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 192–199.
- [22] PISSIS P, KYRITSIS A. Electrical conductivity studies in hydrogels[J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1/2/3/4): 105–113.