

用于心电信号捕捉的高耐用性棉织物电极

何朵朵, 钱丽颖, 王 丽, 何北海, 李军荣*

(华南理工大学 轻工科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 导电织物在可穿戴电子领域前景广阔, 但在使用过程中的稳定性仍需提高。通过缩合反应, 在棉织物(CF)上接枝了 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPTS), 再利用化学镀的方式沉积银颗粒, 制备出棉织物电极(Ag/M-CF)。Ag/M-CF 的表面方阻低至 $0.04 \Omega/\text{sq}$, 其在洗涤、拉伸、弯曲和氧化性能测试中都具有良好的稳定性。洗涤 200 次后, 其表面方阻仅为 $1.88 \Omega/\text{sq}$, 导电性能良好, 可满足实际需要; 伸长率为 5% 时, 其表面方阻仅为 $1.00 \Omega/\text{sq}$; 经过 3000 次弯曲测试后, Ag/M-CF 的表面方阻增至 $1.38 \Omega/\text{sq}$; 在恒温恒湿环境中放置 9 周后, 其表面方阻仍低于 $0.50 \Omega/\text{sq}$ 。将洗涤前后的 Ag/M-CF 植入智能服装中, 都能成功捕捉到人体在运动状态下的心电信号, 且测得的心率几乎相同。除此之外, Ag/M-CF 还具有良好的机械性能和抗菌性。

关键词: 织物电极; 洗涤稳定性; 弯曲性能; 耐氧化性能; 心电图; 功能材料

中图分类号: TS195.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2022)11-2241-08

Highly durable composite cotton fabric electrode for electrocardiogram signal acquisition

HE Duoduo, QIAN Liying, WANG Li, HE Beihai, LI Junrong*

(School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Though conductive fabric shows great promise in the field of wearable electronics, its stability still needs to be improved. Herein, cotton fabric electrode (Ag/M-CF) was prepared by electroless Ag plating on γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) grafted cotton fabric (CF) via condensation reaction. The results showed that Ag/M-CF displayed a surface square resistance as low as $0.04 \Omega/\text{sq}$, and good stability in washing, stretching, bending and oxidation performance analyses. Meanwhile, the surface square resistance was only $1.88 \Omega/\text{sq}$ even after 200 washing cycles, which could meet the actual application requirement, only $1.00 \Omega/\text{sq}$ after being stretched by 5%, only increased to $1.38 \Omega/\text{sq}$ after being bent 3000 times, and only $0.50 \Omega/\text{sq}$ after being stored in constant temperature and humidity environment for 9 weeks. Moreover, when Ag/M-CF before and after washing with water was implanted into smart clothing, the electrocardiogram (ECG) signal of human body in motion could be successfully acquired in both situations, and the measured heart rate was almost the same. In addition, Ag/M-CF showed good mechanical properties and antibacterial properties.

Key words: fabric electrode; washing stability; bending properties; oxidation resistance; electrocardiogram; functional materials

导电织物具有舒适性、透气性、灵活性、机械性能好等特点, 其在传感器、超级电容器、心电图电极等领域中的研究和应用越来越广泛。棉纤维上有大量的羟基, 有利于对其进行功能化处理, 而且原料廉价易得, 可作为导电织物的基底材料。导电

织物导电性离不开导电聚合物、碳材料、金属粒子等导电材料^[1-4]。由于金属粒子具有化学稳定性好、抗菌性能优异等优点, 常作为织物电极的导电组分使用^[5]。利用混纺、化学镀、浸涂等方法可制备出金属基导电织物^[6]。其中, 利用化学镀、浸涂等方

式制备金属涂层导电织物具有制备过程简单、操作方便、织物导电性能好等优点。

对于金属涂层导电织物的研究已有很多文献报道,但导电织物的耐用性仍不能满足实际应用的需要,其中,耐洗性是制约金属涂层导电织物规模化应用的主要问题。金属导电涂层与织物之间的结合力较低,在织物洗涤过程中,受到的剪切力和洗涤剂的作用会导致金属涂层的剥落,这会造成导电织物的导电性能迅速下降,从而失去应用价值,因此,导电织物在使用过程中的稳定性亟待提高。MAO 等^[7]以棉织物为基底材料,接枝多巴胺后再沉积银纳米粒子,制备出电阻低至 $0.023 \Omega/\text{sq}$ 的导电织物,并且在洗涤 40 min 后上升至 $0.575 \Omega/\text{sq}$ 。CHEN 等^[8]先利用聚丙烯酰胺接枝改性,再用化学镀的方式,制备出镍基导电棉织物,并在洗涤 30 min 后电阻由 3.6Ω 上升至 4.9Ω 。JIA 等^[9]通过银纳米颗粒的原位生长和构建聚二甲基硅氧烷层制备出超疏水导电织物,而且经过 5000 次拉伸后仍能保持高导电性。研究人员大多只对导电织物的性能进行了简单的表征,很少关注引起变化的原因,因此,需要进一步的研究探索。

心电图 (ECG) 被用于记录心脏电活动,是最重要的生理信号之一,它包含了大量有关心脏状况和心脏相关疾病的信息,如心律失常、心脏骤停、房性早搏、室性早搏、充血性心力衰竭和冠状动脉疾病^[10-12]。在心脏活动期间,血液在体内循环,由于心房和心室的极化和去极化,心脏产生电流,这可以通过心电图在皮肤上测量^[13]。在可穿戴式心电图设备中,电极是影响信号质量和用户舒适度的主要部件。把导电织物应用于采集心电图的电极,有望满足这两方面的要求。ANKHILI 等^[14]通过织物涂覆改性聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS),制备出导电织物电极,组装到女性内衣,监测心电图信号并且可耐 50 次洗涤循环。QIN 等^[15]以壳聚糖织物为基底材料,采用化学镀银的方式制备出电阻低至 $0.0332 \Omega/\text{sq}$ 的织物电极,在不同运动状态下都能成功捕获心电图信号。因此,具有高耐用性的织物电极仍需继续研究。

本文以棉织物为基底材料, γ -巯丙基三甲氧基硅烷 (MPTS) 为接枝改性剂,采用化学镀银的方式制备出高耐用性棉织物电极 (Ag/M-CF)。为了研究 Ag/M-CF 在使用过程中的稳定性,研究了拉伸、弯曲、氧化、洗涤过程中 Ag/M-CF 的导电性变化。并利用 SEM 研究了导电性变化的原因。采用抑菌圈法测试织物的抗菌性能,并对抗菌过程进行分析。将制备的 Ag/M-CF 作为心电电极应用到智能服装中,在使用过程监测人体心电图。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纯棉织物 (CF), 中国广州泰速服装厂; MPTS, 上海麦克林生化科技有限公司; 盐酸 (质量分数 36%~38%), 广州市良田光明化工厂; 硝酸银 (AgNO_3), 广州市东征化玻仪器有限公司; 异丙醇、氢氧化钠 (NaOH)、氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 25%)、酒石酸和无水乙醇, 天津富宇精细化工有限公司; 葡萄糖, 天津福晨化学试剂厂; 大肠杆菌 (ATCC 25922), 广东省微生物研究所; 营养琼脂和磷酸盐缓冲盐 (PBS), 广东环凯微生物科技有限公司。所有试剂均为分析纯, 未经进一步纯化直接使用。洗衣液, 广州蓝月亮实业有限公司, 主要成分为表面活性剂、酶制剂、稳定剂、黏度调节剂、香氛。除洗涤用水外, 实验用水均通过实验室净化系统净化。

SU5000 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; D8 Advance 型 X 射线多晶衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; Axis Ultra DLD 型光电子能谱仪, 英国 Kratos 公司; KDB-1 型四探针电阻率/方阻测试仪, 广州市昆德科技有限公司; ZHWHY-200D 型恒温培养振荡器, 上海智城分析仪器制造有限公司; ME204T/02 型电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; XPB30-875S 型长虹洗衣机, 慈溪市泰鑫电器有限公司; Instron5565 型电子万能材料试验机, 美国 Instron 公司; DSX-24L 型手提式高压蒸汽灭菌器, 上海申安医疗器械厂; BD56 型微生物培养箱, 德国 Binder 公司。

1.2 导电棉织物的制备

1.2.1 棉织物硅烷改性处理

将棉织物先用无水乙醇和去离子水各清洗 1 次, 再在 NaOH 水溶液 (质量浓度 30 g/L) 中完全浸泡 3 h 后, 用去离子水冲洗, 于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。先将质量比为 11:88:1 的异丙醇、去离子水、MPTS 混合液用 0.1 mol/L 盐酸调节 pH 至 3.5 制成硅烷改性溶液。再将 1 片棉织物 ($4 \text{ cm}\times 7 \text{ cm}$) 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下浸入 30 mL 硅烷改性溶液中 1 h, 以在棉织物表面形成硅烷层, 用去离子水冲洗织物 10 次, 并在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 15 min, 记为 M-CF。

1.2.2 棉织物电极的制备

化学镀液由银氨溶液和还原溶液组成。将银氨溶液 (1.2 g AgNO_3 、150 μL 1 mol/L NaOH 和 1.5 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 去离子水中)^[16]和还原剂溶液 (0.6 g 葡萄糖、0.12 g 酒石酸和 6 mL 无水乙醇溶于 30 mL 去离子水中) 转移到同一个锥形瓶中, 混合均匀。将 1 片 M-CF ($4 \text{ cm}\times 7 \text{ cm}$) 浸入 60 mL 化学镀液中, 并在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡 2 h, 用去离子水冲洗后于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 15 min 获得棉织物电极, 记为 Ag/M-CF。

1.3 测试与表征

1.3.1 导电性测试

用四探针电阻率/方阻测试仪测定 Ag/M-CF 的表面方阻, 每个样品随机测量 10 组数据, 取平均值。

1.3.2 银含量测试

用称重法计算 Ag/M-CF 的银含量, 计算式如下所示:

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中: w 为银含量, g/g; m_1 为 Ag/M-CF 质量, g; m_0 为 M-CF 质量, g。

1.3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

用 X 射线多晶衍射仪测试 Ag/M-CF 的晶体结构。裁剪小块样品贴于样品台中央, 测试条件: 输出功率 3 kW, 2θ 范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.3.4 光电子能谱 (XPS) 分析

用光电子能谱仪测试织物中元素的价态分布。测试条件: Al K α 靶, 输出功率 300 W, 能量分辨率为 0.48 eV。

1.3.5 耐洗涤性测试

用洗衣机洗涤 Ag/M-CF。将 Ag/M-CF 缝制在衣服中, 浸泡在质量浓度 4 g/L 的洗衣液中, 室温下洗涤 15 min 计为 1 次洗涤, 洗涤后用自来水冲洗干净, 于 105 °C 烘干。

1.3.6 表面形貌测试

采用场发射扫描电子显微镜观察织物的表面形貌。将样品烘干后用导电胶贴在样品台上, 喷金后观察, 扫描电压为 5 kV。

1.3.7 拉伸性能测试

将织物置于电子万能材料试验机中, 夹具间距为 2 cm, 样品宽度为 0.5 cm。

1.3.8 弯曲性能测试

将织物置于自制的弯曲测试仪^[17]中, 夹具间距为 6 cm, 弯曲一定次数。

1.3.9 耐氧化性测试

将织物置于相对湿度 $50\% \pm 2\%$ 和温度 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的环境中, 每周测量 1 次织物的表面方阻。

1.3.10 抗菌效果测试

采用抑菌圈法测定导电织物的抗菌效果。将织物裁剪为直径 7 mm 大小的小圆片, 在紫外光 (254 nm) 下照射 30 min 灭菌后, 再放置在涂有 100 mL 菌悬液 (1×10^8 CFU/mL) 的平板培养基中。将培养皿放置在微生物培养箱中, 在 37 °C 下培养 24 h, 观察抑菌圈的大小, 抑菌圈越大, 说明抑菌效果越好。

1.3.11 细菌形貌观察

选取一环培养基中抑菌圈近处的细菌, 用 200 μL 无菌水稀释, 滴在锡箔纸上, 30 °C 干燥后用导电胶粘在样品台上, 在氮气氛围下喷金后用扫描电子显微镜观察。

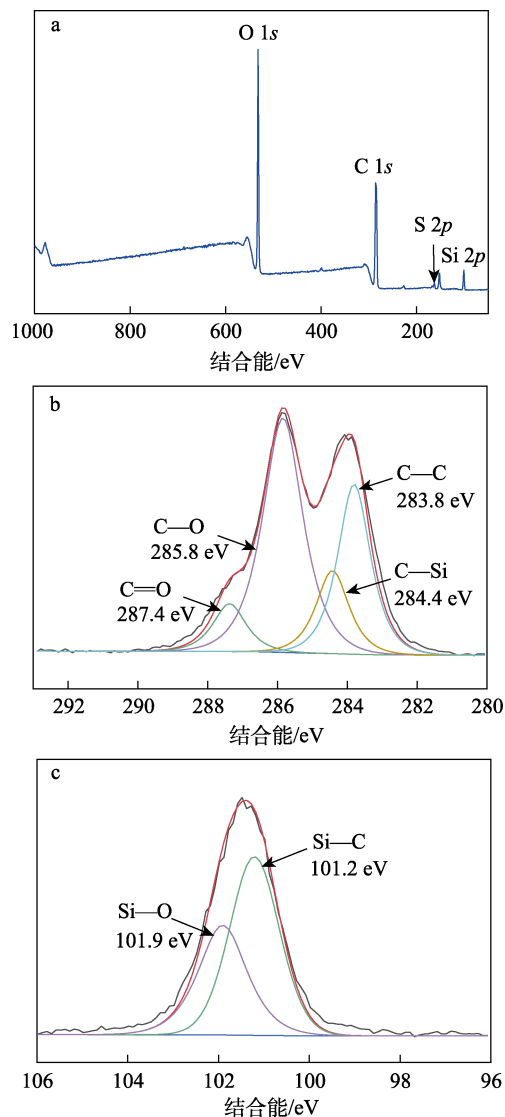
1.3.12 在心电图中的应用实验

将织物电极安装在由阿木 (深圳) 新科技有限公司开发的心电衣中进行心电信号捕捉。将两块 Ag/M-CF 分别粘在对应于胸骨第四肋间左侧和右侧的运动衫内, 电极通过导线与服装外部的宿主相连, 将实时捕获的电信号传递到宿主。宿主通过蓝牙与智能手机相连, 将信号传输到 Bodylist APP 中, 通过分析计算获得心电图和心率。志愿者穿上该智能运动服在跑步机上运动, 测试在 0、3、6、9、12、14 km/h 速度的心电图与心率。

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

以棉织物为基材, 利用 MPTS 和纤维素上的羟基缩合, 使其接枝到纤维素纤维上^[18], 纤维素分子上化学键合的巯基可以有效增加银层与织物间的黏合力。为了分析改性过程发生的反应, 对 M-CF 进行了 XPS 分析, 结果如图 1 所示。



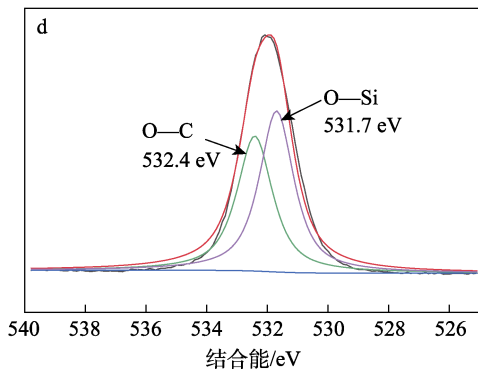


图 1 M-CF 的 XPS 全谱图 (a); M-CF 的 C 1s (b)、Si 2p (c) 和 O 1s (d) 谱图

Fig. 1 XPS full spectra of M-CF (a); C 1s (b), Si 2p (c) and O 1s (d) spectra of M-CF

如图 1a 所示, M-CF 上存在 4 种元素, 分别是 O、C、S、Si, 其中 S 和 Si 元素属于 MPTS, 这说明棉织物上已经成功接枝上 MPTS。如图 1b、d 所示, 在 284.4 eV 和 531.7 eV 处出现了两个新的峰, 分别属于 C—Si 和 O—Si。图 1c 进一步证明了 MPTS 的成功接枝。

2.2 耐洗涤性分析

可穿戴电子产品的织物电极在使用过程中需要经受不断的洗涤, 良好的耐洗涤稳定性可延长产品的使用寿命。表 1 为 Ag/M-CF 在洗涤过程中的表面方阻和银含量随洗涤次数的变化情况。可以看出, 随着洗涤次数不断的增加, Ag/M-CF 的银含量不断下降, 在洗涤 200 次后的银含量仅为洗涤前的约 1/3; 同时, 表面方阻不断上升, 经过 200 次洗涤后, 棉织物电极的表面方阻从初始的 0.04 Ω/sq 增加至 1.88 Ω/sq, 但仍低于 5 Ω/sq, 可满足实际应用。

表 1 洗涤次数对 Ag/M-CF 的银含量和表面方阻的影响
Table 1 Effect of washing times on silver content and surface square resistance of Ag/M-CF

	洗涤次数/次			
	0	50	100	200
银含量/(g/g)	1.837	1.348	1.026	0.623
表面方阻/(Ω/sq)	0.04	0.78	0.88	1.88

图 2 为 Ag/M-CF 洗涤前后的 SEM 图。可以看出, 洗涤 50 次后 Ag/M-CF 表面大量聚集的与织物结合不紧密的银颗粒已经消失, 部分纤维的银层遭到轻度破坏; 洗涤 100 次后, Ag/M-CF 表面更多的纤维暴露出来; 洗涤 200 次后纤维上的银颗粒量明显减少, 纤维上的银层剥落较为严重, 暴露出的棉纤维也更多, 但是剩余的镀银纤维仍然能形成导电通路, 因此, 仍能保证织物具有良好的导电性。

近年来, 有关导电织物耐洗性表征的文献总结

在图 3 中。由图中数据可知, 本文制备的导电织物耐洗性优于大多数文献研究的结果。

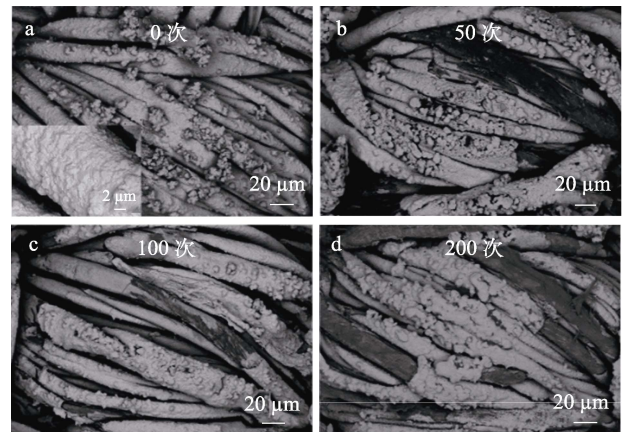


图 2 Ag/M-CF 洗涤前 (a) 和后 (b、c、d) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of Ag/M-CF before (a) and after (b, c, d) washing

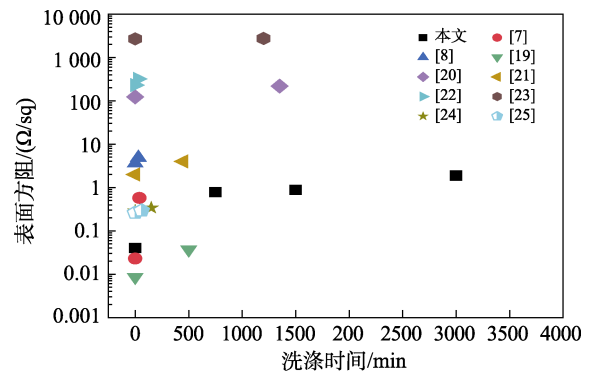


图 3 各种导电织物的耐洗性对比
Fig. 3 Comparison of washing stability of various conductive fabrics

2.3 耐弯曲性能分析

织物电极在使用过程中不可避免地会被折叠弯曲, 图 4 为弯曲不同次数后织物电极表面方阻的变化情况。

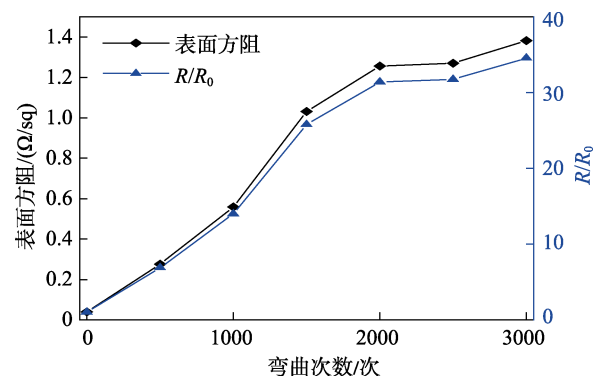


图 4 Ag/M-CF 弯曲后的表面方阻变化
Fig. 4 Surface square resistance changes of Ag/M-CF after bending

由图 4 可以看出, Ag/M-CF 会随着弯曲次数的

增加, 导电性逐渐变差, 这是因为在弯曲过程中, 织物表面的银层可能会出现裂缝, 银粒子不断脱落。Ag/M-CF 经过 3000 次弯曲后, 虽然 R/R_0 值 (即弯曲后的表面方阻与弯曲前的表面方阻之比) 超过 30, 但织物的表面方阻仅由最初的 $0.04 \Omega/\text{sq}$ 增加至 $1.38 \Omega/\text{sq}$, 导电性能仍然较好。

Ag/M-CF 弯曲 3000 次后在不同放大倍数下的 SEM 图见图 5。可以看出, Ag/M-CF 整体仍被银颗粒所覆盖, 受到弯曲作用的部分纤维表面出现裂缝, 裂缝周围的银颗粒数量较少, 说明弯曲导致部分银颗粒脱落。由此可见, Ag/M-CF 具有较好的耐弯曲性能。图 6 为棉织物和 Ag/M-CF 的柔性照片。可以看出, 化学镀银后, 并没有改变织物的柔性, 不影响使用过程中的舒适性。

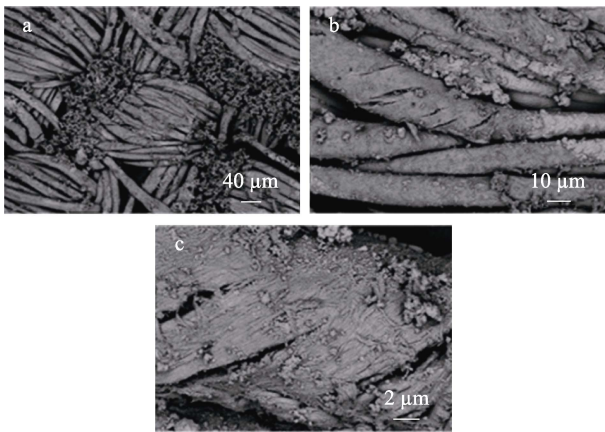


图 5 弯曲 3000 次后 Ag/M-CF 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of Ag/M-CF after bending 3000 times

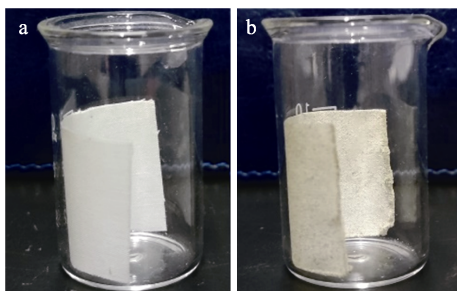


图 6 棉织物 (a) 和 Ag/M-CF (b) 的柔性照片

Fig. 6 Flexible images of CF (a) and Ag/M-CF (b)

2.4 抗氧化性能分析

由于银在使用过程可能会发生氧化反应, 因而, 对利用化学镀银方式制备的 Ag/M-CF 进行抗氧化性分析十分必要。图 7a 为置于恒温恒湿环境中的 Ag/M-CF 的表面方阻随着放置时间的变化情况。可以看出, Ag/M-CF 的表面方阻会随着放置时间的增加而增加, 但在恒温恒湿环境中放置 9 周后, 表面方阻仍低于 $0.50 \Omega/\text{sq}$, 这是由于银层致密, 不易被

氧化。利用 XRD 分析抗氧化性测试后的 Ag/M-CF 的晶体结构, 结果见图 7b。可以看出, 在 $2\theta=38.36^\circ$ 、 44.33° 、 64.58° 、 77.41° 和 81.62° 处衍射峰分别对应于 Ag/M-CF 中 Ag 的 (111)、(200)、(220)、

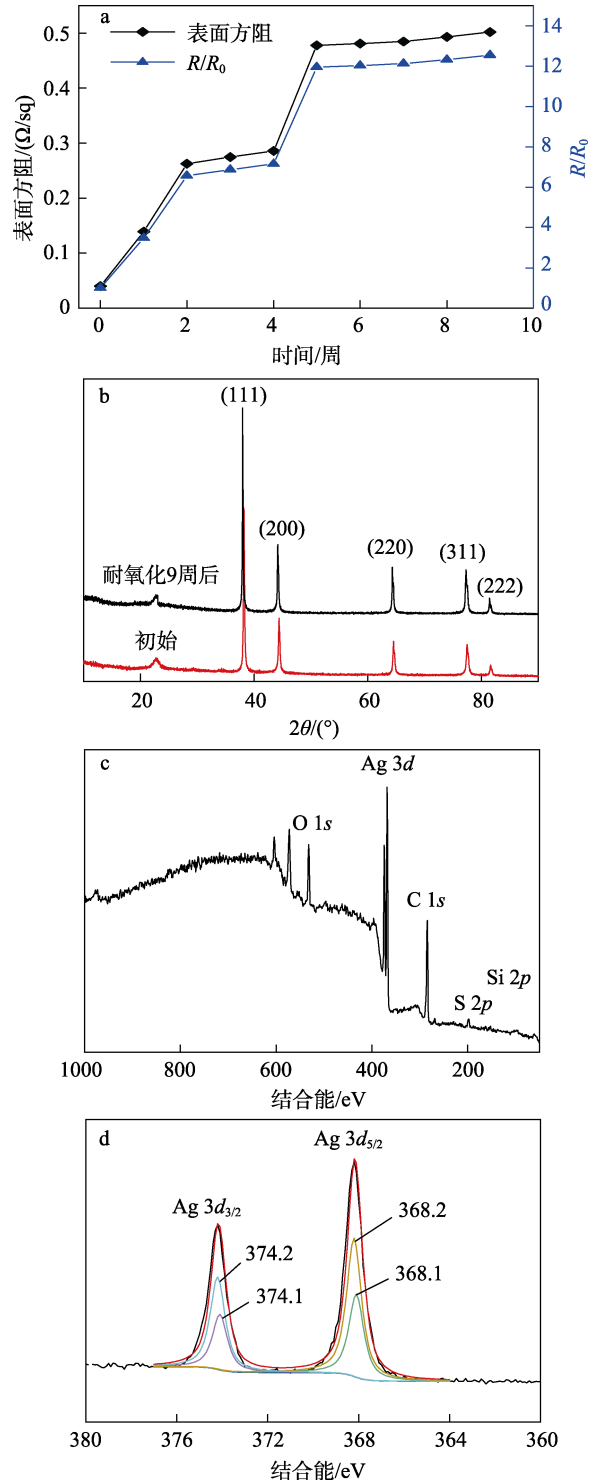


图 7 放置时间对 Ag/M-CF 表面方阻的影响 (a); 抗氧化测试前后 Ag/M-CF 的 XRD 谱图 (b); 抗氧化测试后的 Ag/M-CF 的 XPS 谱图 (c、d)

Fig. 7 Influence of place time on surface resistance of Ag/M-CF (a); XRD patterns of Ag/M-CF before and after oxidation resistance test (b); XPS spectra of Ag/M-CF after oxidation resistance test (c, d)

(311) 和 (222) 晶面, 虽然衍射峰的位置发生了微弱的迁移, 但并没有产生新的杂峰, 表明 Ag/M-CF 受到的氧化程度并不明显。采用 XPS 分析耐氧化性测试后 Ag/M-CF 的元素价态, 结果如图 7c 和图 7d 所示。如图 7c 所示, O 1s 的特征峰强度较强。如图 7d 所示, 对 Ag 3d 分析发现, 出现了两个对应于 AgO 的谱峰。Ag 3d_{5/2} 分解为两个结合能分别为 368.1 和 368.2 eV 的峰, Ag 3d_{3/2} 分解为两个结合能分别在 374.1 和 374.2 eV 的峰, 其中 368.2 和 374.2 eV 的谱峰对应 Ag 单质, 368.1 和 374.1 eV 的谱峰对应 AgO^[26], 这都表明 Ag/M-CF 发生了部分氧化, 从而使 Ag/M-CF 的表面方阻有所增加。

2.5 拉伸性能分析

图 8a 为不同棉织物的机械性能。可以看出, M-CF 的断裂强度比棉织物低, 这是由于棉织物经过碱处理后纤维表面被破坏, 随后的改性处理温度较高降低了织物的机械强度。Ag/M-CF 比 M-CF 的断裂强度明显提高, 这是因为织物表面的银层提高了纤维的机械性能。Ag/M-CF 的断裂在洗涤后, 断裂强度没有降低, 说明织物与银颗粒结合紧密, 虽然洗涤过程造成部分银粒子脱落, 但对纤维强度影响不大。洗涤后, Ag/M-CF 的断裂应变稍减小, 这是因为棉纤维表面的银粒子有部分脱落, 导致银层分布不均匀。因此, 在拉伸过程中纤维受力不均匀, 部分纤维断裂, 导致织物伸长率降低, 应变减小。

拉伸过程中, Ag/M-CF 的表面方阻的变化情况如图 8b 所示。可以看出, 随着伸长率的不断增加, 织物的表面方阻显著上升。当伸长率为 5% 时, 表面方阻增加了 24 倍, 为 1.00 Ω/sq; 当伸长率为 15% 时, 表面方阻仍低于 5.00 Ω/sq, 可以满足实际应用的需求。Ag/M-CF 的表面方阻随伸长率提高而增加

较快的原因可能是银粒子是刚性的, 拉伸时纤维被拉长, 银层会出现裂缝, 大量聚集的银粒子脱落, 导致导电性能下降。

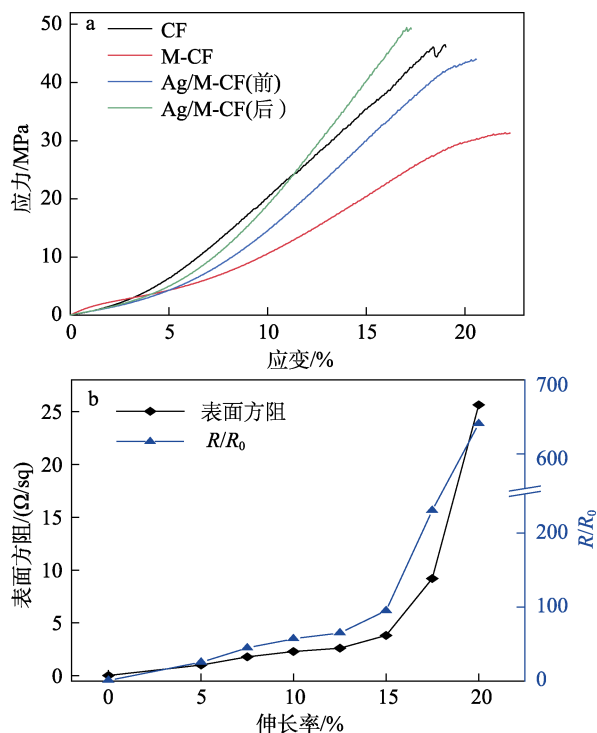
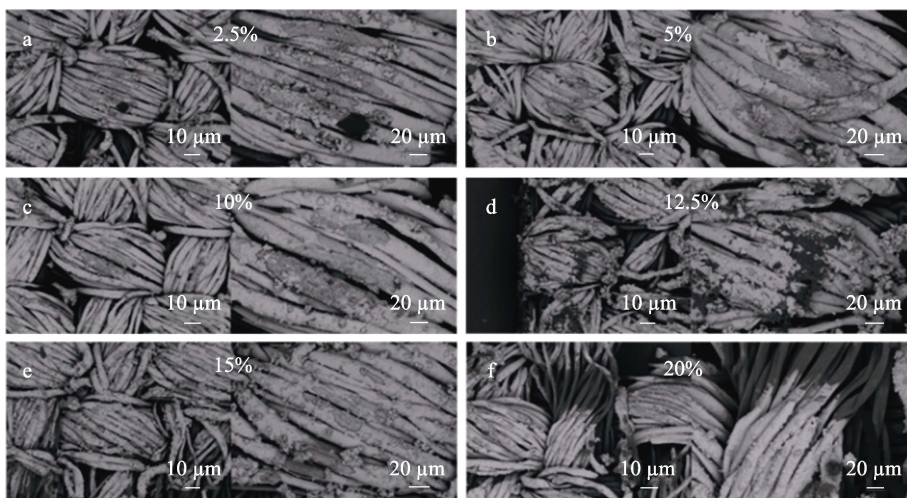


图 8 不同棉织物的应力-应变曲线 (a); 拉伸条件下, Ag/M-CF 表面方阻的变化 (b)

Fig. 8 Stress-strain curves of different fabrics (a); Surface square resistance changes of Ag/M-CF under tensile condition (b)

用 SEM 观察拉伸后 Ag/M-CF 导电织物的形貌, 来分析导电性能变化的原因, 结果见图 9。可以看出, 织物拉伸后, 银层均出现了剥落。当伸长率为 2.5% 时, 纤维上小部分外部银层剥落, 但内部银层仍黏附在纤维上。



a—2.5%; b—5%; c—10%; d—12.5%; e—15%; f—20%

图 9 不同伸长率下的 Ag/M-CF 的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of Ag/M-CF under different elongation rates

随着伸长率的增加, 纤维上的银颗粒不断脱落, 剥落区逐渐增大; 由于棉纤维弹性较差, 织物会变松散, 内部银层的银颗粒也逐渐脱落, 内部的纤维逐渐暴露出来导致导电性能迅速下降。当 Ag/M-CF 被完全拉断后, 断裂处纤维上完全没有银粒子, 其他部位的银层为剥落状态。

由此可见, 拉伸过程中 Ag/M-CF 的表面方阻增加是银层剥落所致, 银层剥落受伸长率影响较大。

2.6 抗菌性能分析

用抑菌圈法测试了织物的抑菌性能, 结果如图 10 所示。可以看出, M-CF 的周围都长满了大肠杆菌, 说明棉纤维不具备抗菌作用, 而 Ag/M-CF 周围有明显的抑菌圈, 直径约为 12.25 mm, 说明 Ag/M-CF 具有良好的抗菌效果。

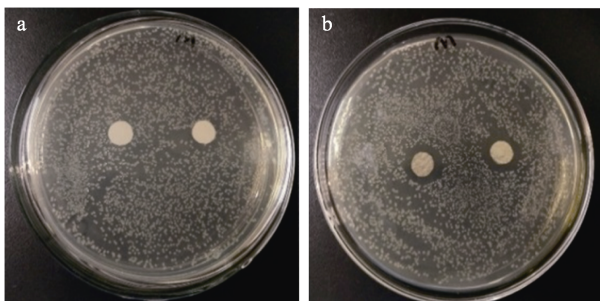


图 10 M-CF (a) 和 Ag/M-CF (b) 对大肠杆菌的抑菌活性
Fig. 10 Antibacterial activity of M-CF (a) and Ag/M-CF (b) against *Escherichia coli*

图 11 为 M-CF 和 Ag/M-CF 抑菌圈近处细菌的 SEM 图。

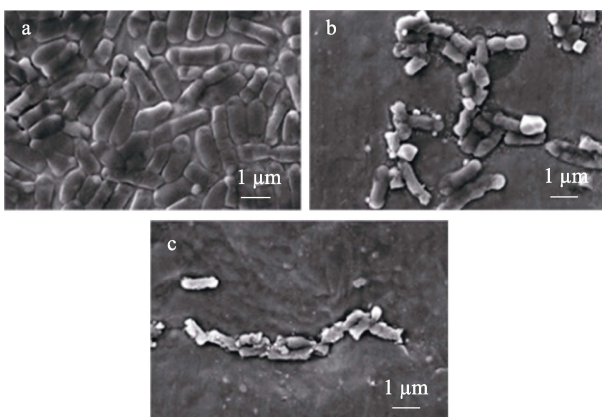


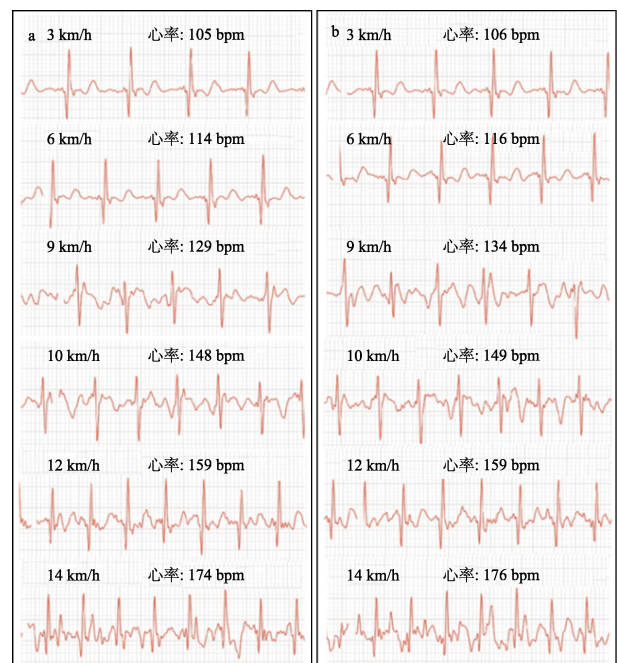
图 11 M-CF (a)、洗涤前 (b) 和洗涤 200 次 (c) 的 Ag/M-CF 抑菌圈近处细菌的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of bacteria near inhibition zone of M-CF (a), Ag/M-CF before washing (b) and after 200 washing times (c)

如图 11a 所示, M-CF 近处的细菌数量繁多, 并且形态比较饱满, 尺寸较均匀。如图 11b、c 所示, 洗涤 200 次前后的 Ag/M-CF 附近生长的细菌尺寸长

短不一, 而且有些细菌中间凹陷, 细菌表面存在结晶小颗粒, 可能是由于细菌内容物渗出产生的, 这表明镀银织物可以破坏细菌的细胞膜, 进而杀灭细菌。另外, 细菌量明显减少, 说明细菌的生长受到了抑制, 洗涤前后都具有良好的抗菌作用。

2.7 导电棉织物在心电图中的应用性能

心电信号能反映心脏心肌细胞的活动情况, 典型的单周期心电图由 P 波、QRS 波和 T 波、PR 间期、QT 间期、PR 段和 ST 波段组成^[13]。将导电织物电极引入心电图的采集, 可以实现随时检测人体心率的目标。图 12 是 Ag/M-CF 作为心电电极时, 志愿者运动时的心电图。可以看出, 在洗涤前后的心电图中都可以观察到 QRS 波和 T 波, 心电图几乎没有变化。穿有洗涤前智能服装的志愿者在 3、6、9、10、12、14 km/h 运动速度时的心率分别为 105、114、129、148、159、174 bpm (表示每分钟心跳次数), 运动速度增加时, 监测到的心率也随之增加。在 14 km/h 运动状态下, 心电图中的杂波是在跑步机运动产生的噪音引起的。志愿者穿戴洗涤 200 次后的智能服装, 计算得到的心率与洗涤前几乎相同, 说明 Ag/M-CF 电极具有良好的耐洗涤稳定性, 有望用于实际心率监测。



a—洗涤前; b—洗涤 200 次后

图 12 志愿者在不同运动速度下得到的心电图及心率图
Fig. 12 Electrocardiogram and heart rate obtained from volunteer at different speeds

3 结论

(1) 利用 MPTS 对棉织物进行接枝改性, 再利用化学镀的方式沉积银颗粒, 制备出具有实际应用

前景的高耐用性导电棉织物电极 (Ag/M-CF)。

(2) 对 Ag/M-CF 应用过程中可能影响使用效果的因素进行了研究。利用 SEM 揭示了织物电极的银层在使用中的剥落等破坏过程, Ag/M-CF 在洗涤、弯曲、氧化、拉伸后仍有良好的导电性, 能够满足实际应用的需求。

(3) 洗涤前后的 Ag/M-CF 都具有良好的抗菌性, 接触大肠杆菌后能抑制细菌的生长以及破坏细菌细胞膜。

(4) Ag/M-CF 用于心电电极, 成功监测到不同运动速度下的心率, 其表现出良好的洗涤稳定性, 洗涤 200 次后, 测得心率与洗涤前几乎相同。

参考文献:

- [1] ZHANG J W, ZHANG Y, LI Y Y, *et al.* Fabrication of a conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated polyester nonwoven fabric and its application in flexible piezoresistive pressure sensors[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(7): 3177-3184.
- [2] HUANG H T (黄海涛). Preparation of conductive cotton fabrics by padding reduction of graphene oxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2132-2137.
- [3] GUO B L, MA P X. Conducting polymers for tissue engineering[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(6): 1764-1782.
- [4] LIU S (刘帅), SU Q C (苏青春), ZHANG D (张丹), *et al.* Preparation of palladium-free activated nickel-plated conductive cotton fabric and its conductive properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 329-334.
- [5] BHANDARI V, JOSE S, BADANAYAK P, *et al.* Antimicrobial finishing of metals, metal oxides, and metal composites on textiles: A systematic review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 86-101.
- [6] TSEGHAI G B, MALENGIER B, FANTE K A, *et al.* Integration of conductive materials with textile structures-An overview[J]. *Sensors*, 2020, 20(23): 6910.
- [7] MAO Y, WANG W, YU D. Conductive, antibacterial, and electromagnetic shielding silver-plated cotton fabrics activated by dopamine[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(42): 46766.
- [8] CHEN L M, LU M Y, YANG H S, *et al.* Textile-based capacitive sensor for physical rehabilitation *via* surface topological modification[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8191-8201.
- [9] JIA L C, SUN W J, XU L, *et al.* Facile construction of a superhydrophobic surface on a textile with excellent electrical conductivity and stretchability[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(16): 7546-7553.
- [10] LEE J W, YUN K S. ECG monitoring garment using conductive carbon paste for reduced motion artifacts[J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 439.
- [11] RAMASAM Y S, BALAN A. Wearable sensors for ECG measurement: A review[J]. *Sensor Review*, 2018, 38(4): 412-419.
- [12] PENHAKER M, POLOMIK J, KUBICEK J, *et al.* Biopotential conducting polymer electrodes design and realization for ECG measurement[C]. *Proceedings of the 10th International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies*, Vol 1: Biodevices, 2017: 134-141.
- [13] NIGUSSE A B, MENGISTIE D A, MALENGIER B, *et al.* Wearable smart textiles for long-term electrocardiography monitoring-A review[J]. *Sensors*, 2021, 21(12): 4174.
- [14] ANKHILI A, TAO X Y, COCHRANE C, *et al.* Washable and reliable textile electrodes embedded into underwear fabric for electrocardiography (ECG) monitoring[J]. *Materials*, 2018, 11(2): 256.
- [15] QIN H M, LI J R, HE B H, *et al.* Novel wearable electrodes based on conductive chitosan fabrics and their application in smart garments[J]. *Materials*, 2018, 11(3): 370.
- [16] HE D D, QIN H M, QIAN L Y, *et al.* Conductive chitosan nonwoven fabrics by electroless plating with excellent laundering durability for wearable electronics[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022: 1-11.
- [17] WANG L, PAN Y, HE D, *et al.* Conductive polyester fabrics with high washability as electrocardiogram textile electrodes[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(2): 1440-1447.
- [18] WANG L, HE D D, LI J R, *et al.* Conductive cotton fabrics with ultrahigh washability by electroless silver plating after silane modification[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9): 5881-5893.
- [19] DU P B, GUO Z G, LI Y H, *et al.* One-step anchored polymers *via* phenolamine bionic design on textile-based heater for application in personal heat management[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(17): e52021.
- [20] WU Z Q, YANG F, YANG J L, *et al.* Durable and flexible PET-based bending sensor obtained by immobilizing carbon nanotubes *via* surface micro-dissolution for body motion monitoring[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(1): 2100502.
- [21] CHEN F C, LIU H J, XU M T, *et al.* Flexible cotton fabric with stable conductive coatings for piezoresistive sensors[J]. *Cellulose*, 2021, 28(15): 10025-10038.
- [22] KISANNAGAR R R, SINGH M, GUPTA D. Multifunctional, wash durable and re-usable conductive textiles for wearable electro/physiological monitoring[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(7): 2000804.
- [23] JIANG L H, HONG H, YAN X, *et al.* Facile thermoplastic polyurethane-based multi-walled carbon nanotube ink for fabrication of screen-printed fabric electrodes of wearable e-textiles with high adhesion and resistance stability under large deformation[J]. *Textile Research Journal*, 2021, 91(21/22): 2487-2499.
- [24] ZHOU Y F, LI W Y, LI L L, *et al.* Light weight and highly conductive silver nanoparticles functionalized meta-aramid nonwoven fabric for enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(10): 6499-6513.
- [25] NIU B, YANG S, HUA T, *et al.* Facile fabrication of highly conductive, waterproof, and washable e-textiles for wearable applications[J]. *Nano Research*, 2021, 14(4): 1043-1052.
- [26] SHEN W N (沈文宁), FENG L J (冯拉俊), LEI A L (雷阿利), *et al.* Preparation of ultra silver peroxide powder and characterization[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2011, 40(S2): 31-35.