

木质素基多功能共晶凝胶的制备及传感应用

李 娇, 王丽云龙, 王 超, 姜炜坤, 吕高金*

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 以碱木质素 (AL) 和纤维素纳米晶体 (CNC) 为原料, 低共熔溶剂 (DES) 为溶剂, 制备了多功能共晶凝胶 (DES-AL-CNC)。利用 FTIR、SEM、EDS 对 DES-AL-CNC 共晶凝胶的结构、机械性能、自恢复性能、黏附性能、抗干燥性和导电性能、抗紫外和透光性能、应变传感性能进行了测试。结果表明, 共晶凝胶的断裂应变达 852%, 拉伸强度达 542 kPa, 具有良好的黏附性能 (对玻璃的黏附强度高达 32 kPa)、抗紫外性能和抗干燥性能 (65 °C 存放 7 d 后失重率 < 10%)。此外, 共晶凝胶表现出高应变灵敏度 (GF=1.74)、快速响应时间 (500 ms) 和恢复时间 (500 ms), 其可组装成柔性应变传感器用于实时监测人体的各项生理活动, 同时作为生物电极可连续稳定地传输心电图和肌电信号, 拓宽了柔性可穿戴电子设备的应用。

关键词: 低共熔溶剂; 木质素; 共晶凝胶; 多功能; 传感器; 功能材料

中图分类号: TS722 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1254-08

Preparation and sensing applications of lignin-based multifunctional eutectogel

LI Jiao, WANG Liyunlong, WANG Chao, JIANG Weikun, LYU Gaojin*

[State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, Shandong, China]

Abstract: A multifunctional eutectogel (DES-AL-CNC) was prepared from alkali lignin (AL) and cellulose nanocrystals (CNC) in deep eutectic solvent (DES), characterized by FTIR, SEM and EDS, and analyzed for its mechanical properties, self-healing properties, adhesion properties, dryness resistance, conductivity, UV resistance and light transmission properties, strain sensing properties. The results showed that the eutectogel displayed a strain at break of 852%, a tensile strength of 542 kPa, good adhesion properties (up to 32 kPa to glass), UV resistance, and drying resistance (mass loss rate < 10% after 7 d storage at 65 °C). In addition, the eutectogel exhibited high strain sensitivity (GF=1.74), fast response time (500 ms) and recovery time (500 ms), which could be assembled into flexible strain sensors for real-time monitoring of various physiological activities in the human body, at the same time, it could be used as a bioelectrode to continuously and stably transmit cardiac and electromyographic signals, thus broadening the applications of flexible wearable electronic devices.

Key words: deep eutectic solvents; lignin; eutectogels; multifunction; sensors; functional materials

水凝胶是一种具有三维网络结构的高分子聚合物, 主要由高分子主链和亲水性官能团通过共价键、离子键、氢键以及物理缠绕交联等方式形成^[1-3]。水凝胶因具有优异的柔软性、延展性和生物相容性, 在柔性可穿戴领域受到了人们越来越多的关注^[4-6]。MIAO

等^[7]将木质素掺入聚丙烯酸基质中, 制备了一种生物相容性水凝胶, 作为可穿戴传感器, 可以准确监测关节的实时运动, 如手指、手腕的弯曲, 在可穿戴传感器中具有巨大的应用潜力。ZHANG 等^[8]利用水和离子液体二元溶剂开发了一种双交联离子水凝胶, 基于此

收稿日期: 2023-07-13; 定用日期: 2023-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230579

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31770630)

作者简介: 李 娇 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: zz13964142995@163.com。联系人: 吕高金 (1984—), 男, 博士, 教授, E-mail: gaojinlv@qlu.edu.cn。

凝胶的可穿戴应变和温度传感器被成功地用于实时监测人体在运动和环境温度下的生理信号, 有望拓宽下一代可穿戴离子电子学的应用。

木质素是一种在植物体内合成, 由3种苯丙烷单元通过C—C键和醚键连接而成的芳香类聚合物, 含有丰富的醇羟基、酚羟基和甲氧基等功能性基团, 是一类极具潜力的天然高分子材料^[9-11]。将木质素引入到凝胶中, 能够赋予凝胶良好的机械性能、生物相容性以及紫外屏蔽性能等^[12-13]。但结构的复杂性及较差的水溶性, 导致木质素难以被充分利用, 严重限制了其多功能性的应用^[14]。此外, 木质素基水凝胶用于应变传感器时, 凝胶网络结构中的水分子在高温下易挥发, 导致组装的柔性应变传感器性能衰退甚至完全丧失, 同时, 实际应用中往往需要额外的胶带贴在人体皮肤上, 使操作过程复杂且不利于长期的实际应用^[15-17]。因此, 探索一款同时具有高机械性能、抗干燥性和黏附性等多功能的凝胶是柔性可穿戴电子器件设计中重要的研究课题之一。

目前, 低共熔溶剂(DES)因制备过程简单、热稳定性好和无毒等优点^[18-21], 受到了人们越来越多的关注。DES可应用于木质纤维素生物质的预处理中, 实现木质素的高附加值利用。WANG等^[22]将木质素直接溶解在由甜菜碱和乙二醇组成的DES中, 制备了具有高强度、高热稳定性和良好导电性的离子凝胶。同时, DES已成为有机溶剂和离子液体的替代品, 是新一代的绿色溶剂^[23-24]。WANG等^[25]开发了由DES、水性聚氨酯和单宁酸组成的高拉伸、自黏和非挥发性导电共晶凝胶, 可用作保形应变传感器和生物电位电极, 用于精确的健康监测。因此, 用DES代替纯水引入聚合物网络中, 不仅可改善柔性电子设备的性能, 还可提高木质素的利用率。

本研究以碱木质素(AL)为原料, 氯化胆碱(ChCl)和丙烯酸(AA)组成的二元DES作为溶剂, 制备了一种具有高强度、高黏性、抗干燥、抗紫外以及导电性等多功能共晶凝胶, 并对其在柔性可穿戴领域的应用进行了探索, 这对于提高木质素基多功能凝胶在可穿戴电子、软机器人、智能人造皮肤和人机交互领域的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ChCl、AL、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; AA、1-羟基环己基苯酮, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 纤维素纳米晶体(CNC), 分析纯, 天津市木精灵生物科技有限公司; 去离子水, 自制。

ALPHA型傅里叶变换红外光谱仪, 德国Bruker公司; Hitachi Regulus 8220型扫描电子显微镜, 日本Hitachi高新技术公司; 千分测厚规(0~25 mm), 河北智众机械科技有限公司; Keithley 2450型数字源表, 美国Keithley公司; TA-XT Plusc型质构仪, 英国Stable Micro Systems公司; UV2600型紫外-可见分光光度计, 日本Shimadzu公司; FreeZone®12L-84C型冷冻干燥机, 美国LABCONCO公司; 多道生理信号采集系统, 成都仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 前驱体的制备

称取4.9 g (35.1 mmol) ChCl和5.1 g (70.8 mmol) AA于烧杯中, 在65 °C下搅拌均匀后得到DES溶液, 按此步骤制备5份DES溶液。然后向5份DES溶液中加入一定量AL, 其中AL的质量分数分别为0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4% (以DES、AL、CNC、1-羟基环己基苯酮、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺的总质量为基准, 下同)得到混合溶液。最后加入1.1 g CNC到上述溶液中, 搅拌均匀, 即可得到5种前驱体溶液。

1.2.2 DES-AL-CNC共晶凝胶的制备

室温下, 分别将38 mg (0.18 mmol) 1-羟基环己基苯酮、30 mg (0.19 mmol) *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺加入5种前驱体溶液中, 磁力搅拌至完全溶解, 得到均匀的混合溶液。然后将其倒入模具中, 在紫外光下照射2 min即可形成凝胶。样品记为DES-*x*AL-CNC, 其中,*x*为AL的质量分数(%), 若AL的质量分数为0, 则标记为DES-CNC。

1.3 结构表征与性能测定

1.3.1 FTIR测试

通过傅里叶变换红外光谱仪对共晶凝胶进行表征, 其中AL与溴化钾混合均匀后压片, 波数范围为4000~800 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹。

1.3.2 SEM测试

利用SEM观察共晶凝胶的表面形貌。将共晶凝胶透析后放于-65 °C的冰箱中冰冻12 h, 然后放入冷冻干燥机-81 °C处理48 h。最后, 将凝胶的截面黏附在抛光的铝支架上, 在真空下进行喷金处理。

1.3.3 机械性能及自恢复性能测试

使用质构仪对共晶凝胶进行拉伸测试, 力量感应元为5 kg, 速率为50 mm/min, 样品裁成长方形(长20 mm, 宽10 mm), 每组测量3次; 拉伸循环应变设置为200%, 循环拉伸10次。此外, 对圆柱形(直径10 mm, 高6 mm)凝胶进行压缩测试, 力量感应元为5 kg, 速率为50 mm/min, 每组测量3次; 压缩循环应变设置为80%, 循环压缩10次。

1.3.4 黏附性能测试

将共晶凝胶黏附在多种材料(橡胶、纸、塑料、金属和聚四氟乙烯)表面并进行拍照;将凝胶样品(10 mm×10 mm)黏附在不同基材的表面,并用质构仪进行拉伸测试,速率为 50 mm/min。

1.3.5 抗干燥性和导电性能测试

将 2 组圆柱形(直径 10 mm,高 6 mm)共晶凝胶分别置于室温(约 25 °C)和 65 °C 烘箱中,研究其抗干燥性能。按式(1)计算每个样品随时间的质量变化率(%):

$$\text{质量变化率}/\% = m_t/m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_t 分别为样品在给定温度下的初始质量和不同时间内的质量,g。

将共晶凝胶裁剪为长方形(长 20 mm,宽 10 mm),利用测厚规测量凝胶样品的厚度,通过数字源表测量其电阻(R),记录数据并通过式(2)计算出原始长度下共晶凝胶的电导率:

$$\sigma = L/(R \times S) \quad (2)$$

式中: σ 为凝胶的导电率,S/mm; L 为相邻电极间距离,mm; R 为数字源表在室温下测定的凝胶电阻, Ω ; S 为凝胶的横截面积, mm^2 。

1.3.6 抗紫外和透光性能测试

将共晶凝胶裁成 2 mm 厚的薄片,采用紫外-可见分光光度计测定凝胶在波长 365、550 nm 处的紫外和可见光透过率。

1.3.7 应变传感性能测试

将共晶凝胶与导线连接,用数字源表记录其电阻信号,同时用质构仪测量其应变,记录数据并按式(3)计算在不同应变条件下的相对电阻变化率:

$$\text{相对电阻变化率}/\% = (R - R_0)/R_0 \times 100 \quad (3)$$

式中: R_0 表示初始电阻, Ω ; R 表示测量过程中凝胶的动态电阻, Ω 。

灵敏度(GF)则为相对电阻变化率与施加应变的比值。

1.3.8 共晶凝胶电子皮肤的测试

将共晶凝胶与导线连接制成应变传感器,其相对电阻变化率采用数字源表进行测试。之后,将凝胶黏在喉咙、手指、手腕和肘部关节上进行人体运动检测演示,通过电阻的变化来监测人体运动。

1.3.9 共晶凝胶电极的性能测试

(1) 肌电(EMG)信号测试

将共晶凝胶薄片黏附在实验者腕部皮肤上,连接多通道生理信号采集处理系统,记录并传输实验者肌肉在放松和收缩状态下的电信号。

(2) 心电(ECG)信号测试

将共晶凝胶薄片黏附在实验者的皮肤上,连接多通道生理信号采集系统,记录并传输实验者在静

止状态下的心电信号。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

DES 和共晶凝胶的 FTIR 谱图见图 1。

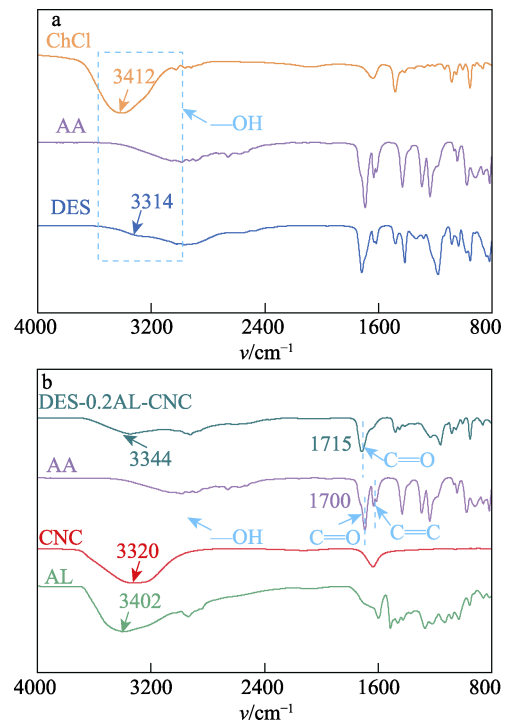


图 1 DES (a) 和共晶凝胶 (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of DES (a) and eutectogel (b)

由图 1a 可知,3412 和 3314 cm^{-1} 处分别为 ChCl 和 DES 上—OH 的伸缩振动峰,且峰位发生偏移,表明 DES 内 ChCl 和 AA 之间形成了分子间氢键,即 ChCl 与一定量 AA 混合后变成液态 DES^[26]。由图 1b 可见,1627 cm^{-1} 处为 AA 上 C=C 键的伸缩振动峰,而在共晶凝胶中该峰基本消失,说明 AA 已发生聚合反应。1715 和 1700 cm^{-1} 处分别为共晶凝胶和 AA 上 C=O 键的伸缩振动峰;3344、3320 和 3402 cm^{-1} 处分别为共晶凝胶、CNC 和 AL 上—OH 的伸缩振动峰,表明制备的共晶凝胶中存在大量致密的氢键,赋予共晶凝胶优异的弹性和力学性能^[22]。

2.2 共晶凝胶的微观结构分析

采用 SEM 对 DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶截面进行观察和分析,结果见图 2。

图 2a 是共晶凝胶的 SEM 图。由图 2a 可知,共晶凝胶为多孔结构,可以显著提高凝胶网络的机械性能以及自恢复性。图 2b~d 是共晶凝胶的能谱图。从图中可以看出,C、N、Cl 元素均匀地分布在凝胶网络中,其中 Cl 对应着 DES 在凝胶中的状态,这也是共晶凝胶具有优异抗干燥性能的关键。

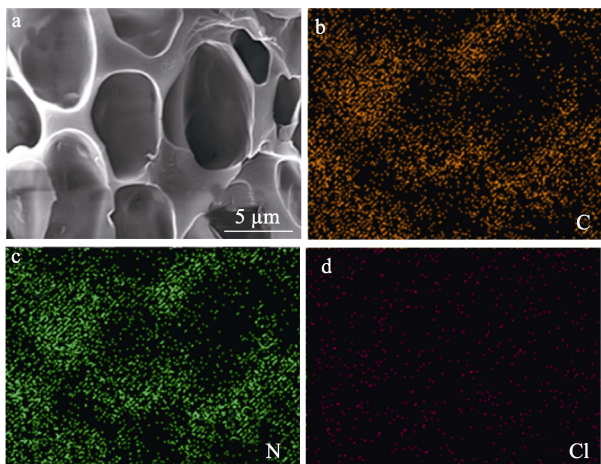


图 2 共晶凝胶的 SEM 图 (a) 和相应的元素映射图 (b~d)
Fig. 2 SEM image of eutectogel (a) and corresponding elemental mapping (b~d)

2.3 共晶凝胶的机械性能及自恢复性能分析

在聚合过程中, 由于孔隙度不均匀, 凝胶往往表现出较大的脆性, 而 AL 的加入明显改善了共晶凝胶的机械性能。不同 AL 质量分数的共晶凝胶的力学性能见图 3。

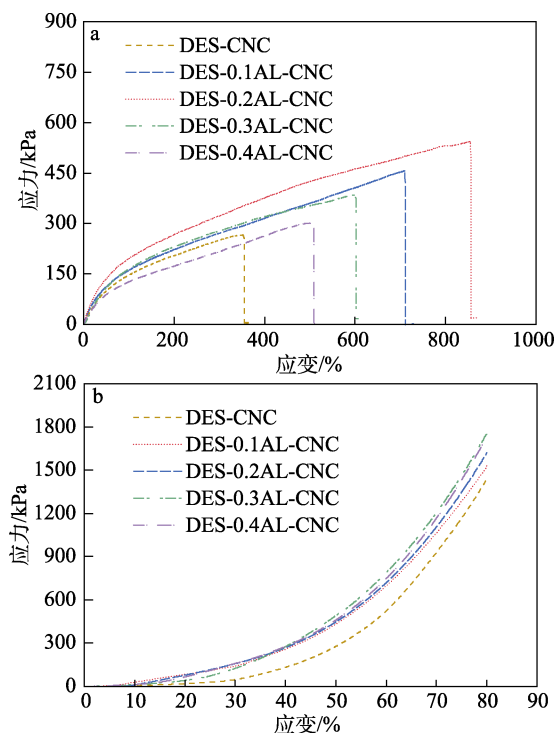


图 3 不同 AL 质量分数下共晶凝胶的拉伸应力-应变曲线 (a) 和压缩应力-应变曲线 (b)

Fig. 3 Tensile stress-strain curves (a) and compressive stress-strain curves (b) of eutectogels with different AL mass fractions

由图 3a 可知, 与 DES-CNC 相比, 其他共晶凝胶均表现出更优异的力学性能, 且断裂应变和拉伸应力随着 AL 质量分数的增加均呈现先增大后减小

的趋势。当 AL 质量分数为 0.2% 时, 共晶凝胶的断裂应变和拉伸强度均达到最大, 分别为 852% 和 542 kPa。这是由于 AL 能够与 DES 和纤维素链之间形成动态氢键, 使凝胶形成更强的物理交联网络, 从而提高其力学性能, 但 AL 质量分数过多, 可能会导致凝胶内部发生部分团聚现象, 从而使力学性能下降^[27]。图 3b 显示了共晶凝胶在最大应变为 80% 的压缩应力-应变曲线。由图 3 可知, 随着 AL 质量分数的增加, 共晶凝胶的压缩强度先增大后降低, 当 AL 质量分数为 0.3% 时达到最大, 可达 1759 kPa, 表现出优异的机械性能。

凝胶应用于柔性应变传感器时还需具备优异的自恢复性和抗疲劳性, 这些特性可以通过连续拉伸循环和压缩实验来表征。共晶凝胶 DES-0.2AL-CNC 的拉伸循环和压缩性能如图 4 所示。由图 4 可知, 凝胶连续 10 次的拉伸和压缩循环后, 能够快速恢复到其初始形状, 这是因为, 凝胶在循环过程中被破坏的网络能够及时进行重建, 进一步证明了共晶凝胶具有良好的弹性、自恢复性和抗疲劳性能。

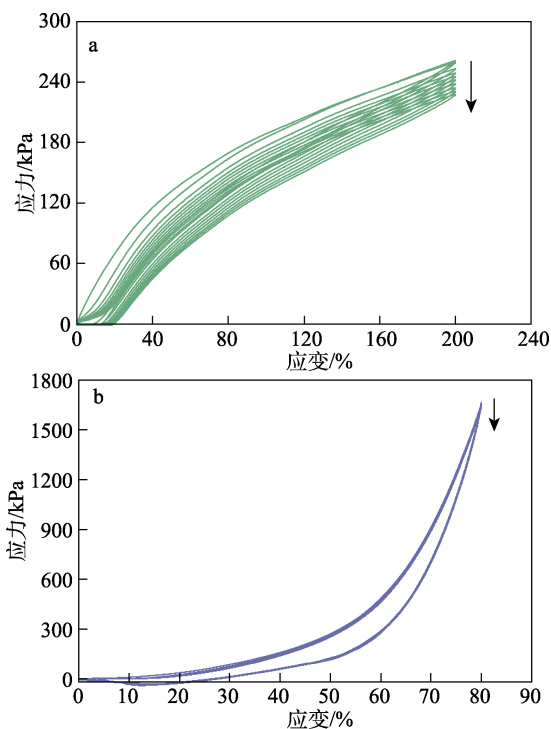


图 4 共晶凝胶 DES-0.2AL-CNC 的拉伸循环应力-应变曲线 (a) 和压缩循环应力-应变曲线 (b)

Fig. 4 Tensile cyclic stress-strain curves (a) and compressive cyclic stress-strain curves (b) of eutectogels

2.4 共晶凝胶的黏附性能分析

凝胶的高黏附性能是作为应变传感器所需的重要性能之一。共晶凝胶优异的自黏附性能归因于在剥离过程中化学相互作用和能量耗散的协同作用, AL 上有丰富的儿茶酚基团, AA 中具有大量的羧酸

根, 纤维素链上有丰富的羟基, 它们可以通过氢键、配位键、疏水键以及 π 键等与多种界面产生作用, 赋予共晶凝胶强内聚力和黏附强度^[28]。图 5 是 DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶黏附在不同材料表面的照片。由图 5 可知, 共晶凝胶可以黏附在橡胶、纸、陶瓷、塑料、聚四氟乙烯和金属等多种材料表面。

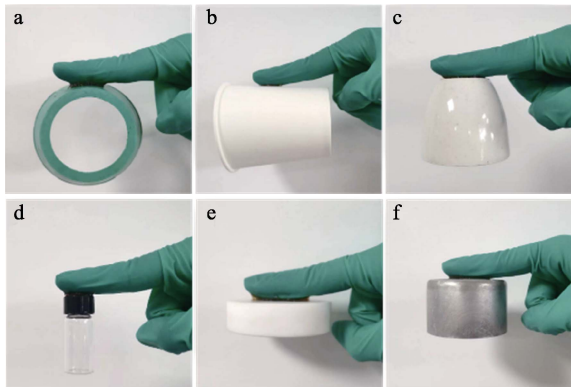


图 5 DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶黏附在不同材料表面的照片

Fig. 5 Photographs of DES-0.2AL-CNC eutectogel adhered to different material surfaces

此外, 为了量化凝胶的黏附性, 利用质构仪来测量表征共晶凝胶在猪皮基材上的黏附强度, 结果如图 6a 所示。

由图 6a 可知, 共晶凝胶在猪皮基材上的黏附强度随 AL 质量分数的增加而变大, 最高可达 14 kPa。图 6b 显示, DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶与基底之间的黏附具有可重复性, 在 4 次连续剥离/黏附循环后, 共晶凝胶对各种基材 (猪皮、塑料、木头、铝片和玻璃) 仍保持良好的黏附性, 其中, 对玻璃的黏附强度最高, 可达 32 kPa, 这增强了凝胶基传感器的实用性。

2.5 共晶凝胶的抗干燥性和导电性能分析

随着凝胶在极端环境, 特别是高温下的应用越来越广泛, 开发出长期稳定、耐挥发的凝胶材料是至关重要的。不同 AL 质量分数共晶凝胶在不同温度下的质量变化率如图 7 所示。

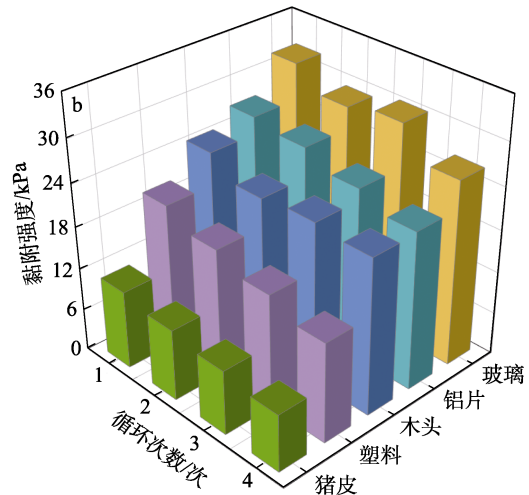
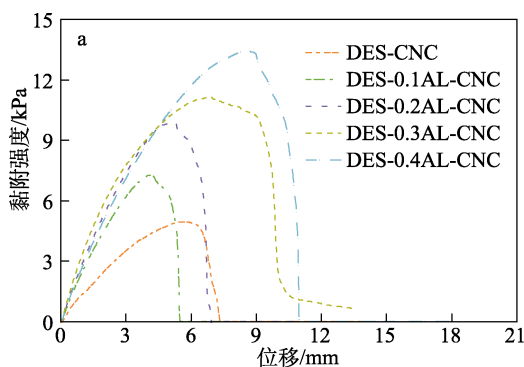


图 6 不同 AL 质量分数的共晶凝胶在猪皮表面的拉伸应力-应变曲线 (a) 和 DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶对不同材料表面的可重复自黏附性 (b)

Fig. 6 Tensile stress-strain curves of eutectogels with different AL mass fractions on pig skin surface (a) and reproducible self-adhesion of DES-0.2AL-CNC eutectogel to different material surfaces (b)

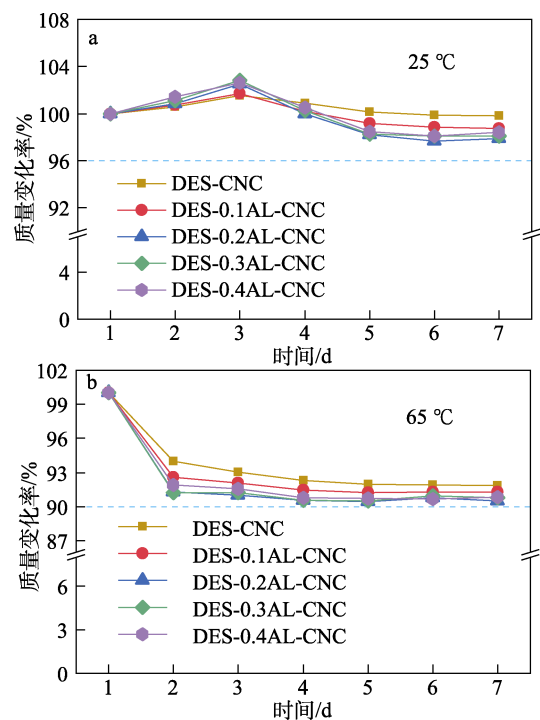


图 7 不同 AL 质量分数共晶凝胶在 25 °C (a) 和 65 °C (b) 下的质量变化率

Fig. 7 Mass change rates of eutectogels with different AL mass fractions at 25 °C (a) and 65 °C (b)

由图 7a 可知, 共晶凝胶在前 3 d 的质量变化率呈上升趋势, 增重率 (与第 1 d 质量变化率的差值, 下同) $< 4\%$, 3 d 后质量变化率开始减少; 在烘箱中存放 7 d (图 7b) 后, 失重率 $< 10\%$ 。这是因为, DES、CNC 和 AL 含有大量的亲水基团, 与水之间较强的

氢键作用可有效地使水分子牢固地锚定在聚合物网络中,同时 ChCl 具有吸水性,也极大地改善了共晶凝胶的保湿性能^[29]。此外,DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶在室温下的导电率为 0.25 mS/cm,具有良好的导电性,这是凝胶应用于传感器材料的关键。

2.6 共晶凝胶的抗紫外和透光性能分析

利用紫外-可见分光光度计来检测凝胶的透光性能和紫外阻隔效果。根据太阳辐射的光谱特征,紫外波长范围在 400 nm 以下,可见光区波长范围在 390~780 nm 之间。

图 8 是不同 AL 质量分数共晶凝胶的紫外-可见透射光谱图。如图 8 所示,共晶凝胶均具有良好的透光性,且随着 AL 质量分数的增加,透明度呈现下降趋势(550 nm 处)。此外,在 365 nm 紫外光区,DES-CNC 的紫外透过率高达 71%,而有 AL 参与的共晶凝胶在紫外光区无透过率,说明 AL 的存在使共晶凝胶的抗紫外能力可达 100%,这主要是由于 AL 含有大量的芳环和酚类结构,从而赋予共晶凝胶优异的抗紫外性能^[30]。

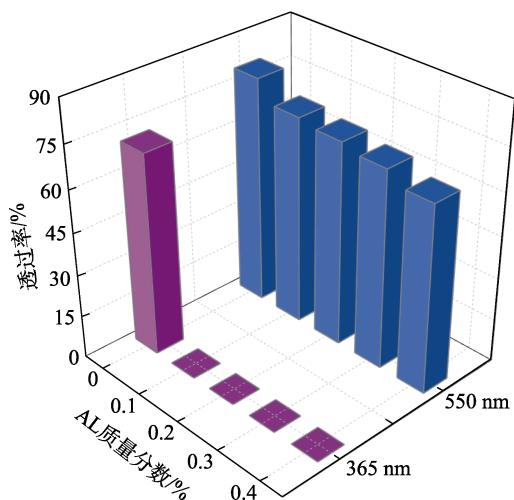


图 8 不同 AL 质量分数的共晶凝胶紫外-可见透射光谱图
Fig. 8 UV-Vis transmission spectra of eutectogels with different AL mass fractions

2.7 共晶凝胶的应变传感性能分析

在进行传感研究时,DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶具有良好的机械性能、黏附性能、抗干燥性能、导电性以及抗紫外性能,可以用于组装成柔性应变传感器。

DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶的应变灵敏度如图 9a 所示,在 0~100% 的应变范围内 GF 高达 1.74,且相对电阻变化率 ($\Delta R/R_0$) 和应变之间呈良好的线性关系 ($R^2=0.99$)。同时,图 9b 展示了共晶凝胶具有快速响应性,其响应时间和恢复时间均为 500 ms,这在应变传感器的实际应用中至关重要。

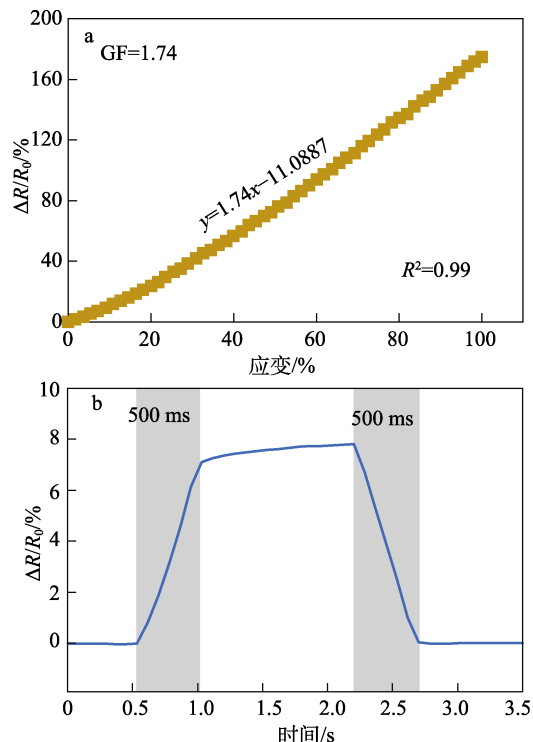


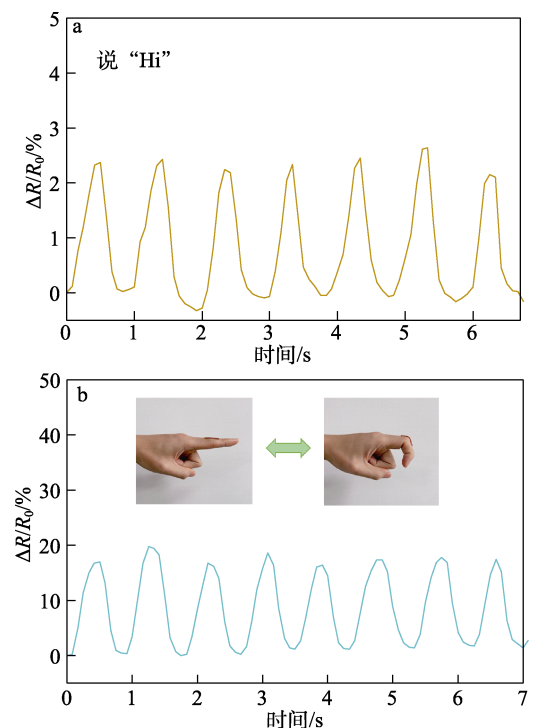
图 9 DES-0.2AL-CNC 共晶凝胶的应变灵敏度 (a) 和响应时间和恢复时间 (b)

Fig. 9 Strain sensitivity (a) and response and recovery time (b) of DES-0.2AL-CNC eutectogel

2.8 共晶凝胶电子皮肤的分析与应用

基于柔性应变传感器优异的灵敏度和快速的响应性,共晶凝胶被选为皮肤传感元件的理想候选者,以精确检测各种人体运动。

图 10a 显示用共晶凝胶传感器检测说话时相对电阻变化率的变化。



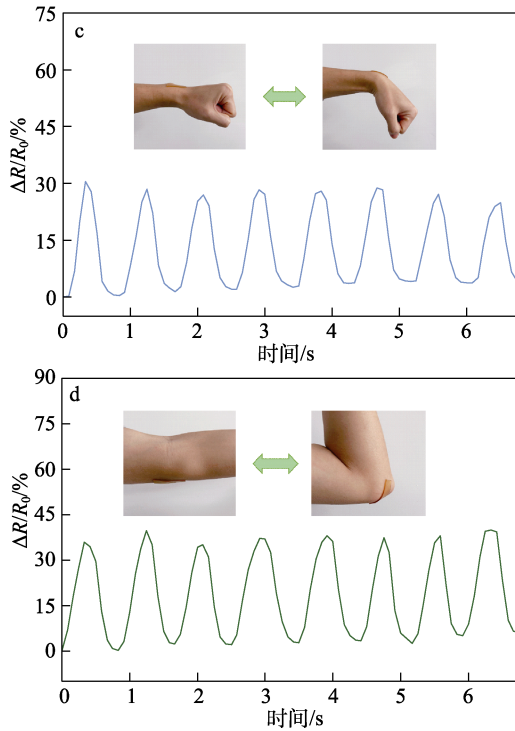


图 10 共晶凝胶传感器检测说话 (a)、手指 (b)、手腕 (c) 和手肘 (d) 运动时相对电阻变化率的变化
Fig. 10 Change rate of relative resistance of eutectogel sensor when detecting talking (a), finger (b), wrist (c) and elbow (d) movement

将共晶凝胶直接黏附在人体喉咙部位时，可以准确捕捉到喉咙振动引起的皮肤变形，例如：说“Hi”，说明共晶凝胶可实现对人体微小生理变化的监测。同时，该共晶凝胶还能检测日常锻炼中的大动作，比如：手指、手腕和肘部的运动。图 10b~d 分别展示了共晶凝胶对人体不同关节运动的监测，其能够准确地、一致地将机械信号转换成电信号，实现运动信号的实时传输。

2.9 共晶凝胶电极的分析与应用

共晶凝胶还可用于生物电极来检测 EMG 与 ECG 的生理信号变化。图 11a 展示了实验者在测量 EMG 过程的照片。将共晶凝胶黏附在手臂表皮上，然后用导线连接形成生物电极以捕获 EMG 信号。图 11b 是共晶凝胶传感器检测的 EMG 信号。图 11b 显示，当手掌处于放松时电信号的波动趋于平缓，当手掌做握拳动作时电信号产生明显的波动，这是由于凝胶具有较高的灵敏度，能够轻易捕捉到肌肉的收缩信号。

图 12a 展示了共晶凝胶传感器 ECG 检测时心电图实体图。将电极连接到实验者的脚踝关节上，手腕与地面电极相连，以实现对于 ECG 信号的检测。图 12b 是共晶凝胶传感器检测的 ECG 信号。

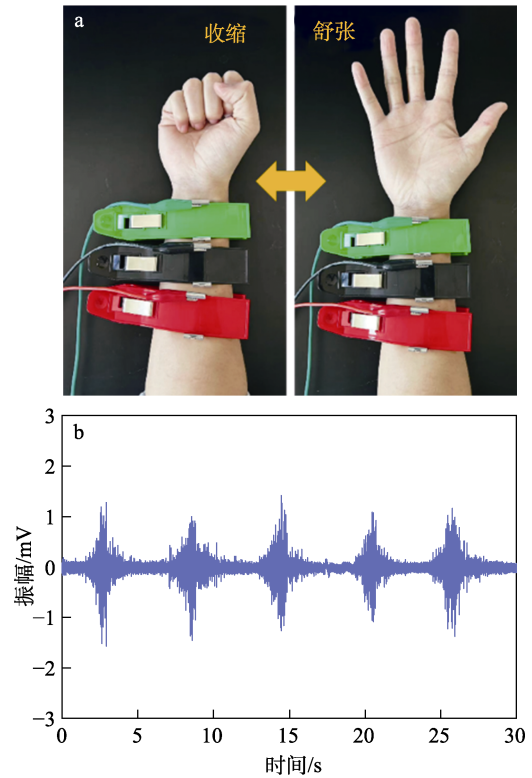


图 11 共晶凝胶传感器 EMG 检测时 EMG 实体图 (a) 和 EMG 信号 (b)
Fig. 11 EMG solid map (a) and EMG signal (b) during EMG detection by eutectogel sensor

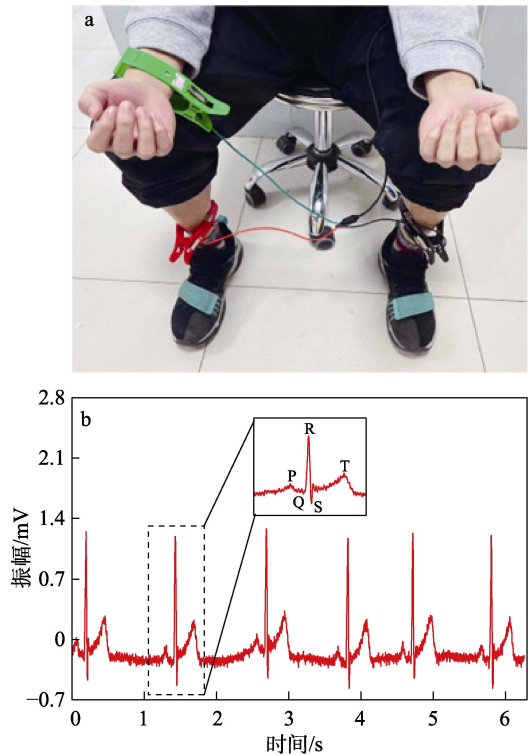


图 12 共晶凝胶传感器 ECG 检测时 ECG 实体图 (a) 和心电信号 (b)
Fig. 12 ECG solid map (a) and ECG signal (b) during electrocardiogram detection with eutectogel sensor

图 12b 显示, 凝胶电极成功捕获到的一系列连续且稳定的 ECG 信号波动, 并且通过放大图可以清晰地识别出符合 ECG 特征的 P、Q、R、S 和 T 峰。表明共晶凝胶传感器在可视化医疗、可穿戴设备等领域具有广泛的应用潜力。

3 结论

(1) 在 ChCl 和 AA 组成的二元 DES 溶剂中, 添加 AL 后使共晶凝胶具有优异的机械性能和黏附性能, 其中, DES-0.2AL-CNC 的断裂应变和拉伸强度达到最大, 分别为 852% 和 542 kPa。并且共晶凝胶可以轻易地黏附在橡胶、纸、塑料、金属和聚四氟乙烯等多种材料表面, 其中对玻璃的黏附性能最好, 黏附强度达到 32 kPa。

(2) DES 的存在赋予了共晶凝胶抗干燥性能, 在 65 °C 下 7 d 后失重率 < 10%, 同时保持着良好的导电性, 室温下电导率为 0.25 mS/cm。

(3) 由于 AL 中含有大量的芳环和酚类结构, 共晶凝胶表现出优异的紫外线屏蔽性和透光性, 其抗紫外能力可达 100%。

(4) 共晶凝胶具有高应变灵敏性 (GF=1.74)、快速的响应时间 (500 ms) 以及恢复时间 (500 ms), 在柔性应变传感器和生物电极领域显示出巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] HAN X, SU Y, CHE G, *et al.* Supramolecular hydrogel dressing: Effect of lignin on the self-healing, antibacterial, antioxidant, and biological activity improvement[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 50199-50214.
- [2] FENG Y, YU J, SUN D, *et al.* Solvent-induced *in-situ* self-assembly lignin nanoparticles to reinforce conductive nanocomposite organogels as anti-freezing and anti-dehydration flexible strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133202.
- [3] WANG S H (王思恒), YANG X X (杨欣欣), HUANG X J (黄旭娟), *et al.* Preparation of antifreeze hydrogels and their applications in flexible electronics[J]. *Fine Chemistry (精细化工)*, 2021, 38(6): 1081-1091.
- [4] WANG H, LI J, YU X, *et al.* Cellulose nanocrystalline hydrogel based on a choline chloride deep eutectic solvent as wearable strain sensor for human motion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117443.
- [5] CHEN T, YANG Y, PENG H, *et al.* Cellulose nanocrystals reinforced highly stretchable thermal-sensitive hydrogel with ultra-high drug loading[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 266: 118122.
- [6] CHEN X Q (陈秀琼), LIAO Y Q (廖雨青), WANG H C (王洪财), *et al.* Hydrogels and properties of oxidized sodium alginate/cellulose nanocrystals/polyacrylamide-gelatin dual network constructed based on interpenetrating network technology[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1309-1318.
- [7] MIAO Y, TANG Z, ZHANG Q, *et al.* Biocompatible lignin-containing hydrogels with self-adhesion, conductivity, UV shielding, and antioxidant activity as wearable sensors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(2): 1448-1456.
- [8] ZHANG X, CUI C, CHEN S, *et al.* Adhesive ionohydrogels based on ionic liquid/water binary solvents with freezing tolerance for flexible ionotronic devices[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(3): 1065-1077.
- [9] WANG Q, PAN X, LIN C, *et al.* Ultrafast gelling using sulfonated lignin-Fe³⁺ chelates to produce dynamic crosslinked hydrogel/coating with charming stretchable, conductive, self-healing, and ultraviolet-blocking properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125341.
- [10] WU Y (武颖), LI H Y (李好祥), GAO J (高洁), *et al.* Constitutive relationship studies on the antioxidant activity of lignin and progress in its application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(5): 929-940, 988.
- [11] LIZUNDIA E, SIPONEN M H, GRECA L G, *et al.* Multifunctional lignin-based nanocomposites and nanohybrids[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(18): 6698-6760.
- [12] LIU C, LI Y, ZHUANG J, *et al.* Conductive hydrogels based on industrial lignin: Opportunities and challenges[J]. *Polymers (Basel)*, 2022, 14(18): 3739.
- [13] ZHANG J, ZHUANG J, LEI L, *et al.* Rapid preparation of a self-adhesive PAA ionic hydrogel using lignin sulfonate-Al³⁺ composite systems for flexible moisture-electric generators[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(7): 3546-3555.
- [14] FENG Y, YU J, SUN D, *et al.* Extreme environment-adaptable and fast self-healable eutectogel triboelectric nanogenerator for energy harvesting and self-powered sensing[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107284.
- [15] CHEN F, ZHOU D, WANG J, *et al.* Rational fabrication of anti-freezing, non-drying tough organohydrogels by one-pot solvent displacement[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(22): 6568-6571.
- [16] ZHANG P, CHEN Y, GUO Z H, *et al.* Stretchable, transparent, and thermally stable triboelectric nanogenerators based on solvent-free ion-conducting elastomer electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(15): 1909252.
- [17] LV R, BEI Z, HUANG Y, *et al.* Mussel-inspired flexible, wearable, and self-adhesive conductive hydrogels for strain sensors[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2020, 41(2): e1900450.
- [18] OWYEUNG R E, SONKUSALE S R, PANZER M J. Influence of hydrogen bond donor identity and intentional water addition on the properties of gelatin-supported deep eutectic solvent gels[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(28): 5986-5992.
- [19] MOTA-MORALES J D, MORALES-NARVÁEZ E. Transforming nature into the next generation of bio-based flexible devices: New avenues using deep eutectic systems[J]. *Matter*, 2021, 4(7): 2141-2162.
- [20] SUN P, CHEN J, LI Y, *et al.* Deep eutectic solvent-based gel electrolytes for flexible electrochromic devices with excellent high/low temperature durability[J]. *InfoMat*, 2022, 5(2): e12363.
- [21] LU C, WANG X, SHEN Y, *et al.* Liquid-free, anti-freezing, solvent-resistant, cellulose-derived ionic conductive elastomer for stretchable wearable electronics and triboelectric nanogenerators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46): 2207714.
- [22] WANG J, DENG Y, MA Z, *et al.* Lignin promoted the fast formation of a robust and highly conductive deep eutectic solvent ionic gel at room temperature for a flexible quasi-solid-state supercapacitor and strain sensors[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(14): 5120-5128.
- [23] YANG T X, ZHAO L Q, WANG J, *et al.* Improving whole-cell biocatalysis by addition of deep eutectic solvents and natural deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5713-5722.
- [24] ZHANG Q, DE OLIVEIRA V K, ROYER S, *et al.* Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7108-7146.