

基于废旧棉非织造布的抗菌水凝胶制备及传感性能研究

王蒙召, 李晓艳, 邹毛毛, 周 迅, 涂 虎

(武汉纺织大学纺织科学与工程学院, 武汉 430200)

摘要: 纯棉水刺非织造布因其使用方便、亲肤舒适等优点, 已广泛用于清洁、医疗卫生等多个领域, 但其作为一次性用品产生的废旧品数量也日益增多。因此, 对其废料进行回收再利用, 既契合国家“双碳”战略, 也能有效提升资源利用效率。基于此, 以废旧纯棉水刺非织造布为原料, 采用碱/尿素体系溶解棉纤维素, 利用溶剂的碱性环境和纤维素的羟基原位还原银制备纳米颗粒, 并利用酒精凝固浴物理交联增强其机械性能, 制备了兼具抗菌和传感性能的纤维素水凝胶。利用此方法制备的水凝胶具有优异的拉伸强度(2.26 MPa)和断裂应变(186.0%)。此外, 该水凝胶能检测人体大幅运动和细微动作, 且均表现出高灵敏性和精准性。同时, 对大肠杆菌(*Escherichia coli*)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)具有优异的抑菌效果(99.9%)。此类水凝胶在柔性应变传感器件及人体运动检测领域展现出潜在应用前景。

关键字: 废旧棉非织造布; 纤维素; 水凝胶; 银纳米颗粒; 抗菌; 传感

Preparation of Antibacterial Hydrogel Based on Waste Cotton Nonwoven Fabric and Research on its Sensing Performance

WANG Mengzhao, LI Xiaoyan, ZOU Maomao, ZHOU Xun, TU Hu

(Wuhan Textile University College of Textile Science and Engineering, Wuhan 430200, China)

Abstract: Cotton spunlace nonwoven fabric is widely used in various fields such as cleaning and medical hygiene due to its ease of use and skin-friendly comfort. However, the amount of waste generated from its use as a disposable product is also growing steadily. Therefore, recycling and reusing this waste not only aligns with the national "dual - carbon" strategy but also effectively improves resource utilization efficiency. Based on this, waste cotton spunlace nonwoven fabric was used as a raw material. The cotton cellulose was dissolved using an alkali/urea system, and silver nanoparticles were in-situ reduced by leveraging the alkaline environment of the solvent and the hydroxyl groups of cellulose. An alcohol coagulation bath was employed for physical cross-linking to enhance its mechanical properties, resulting in the preparation of a cellulose hydrogel with both antibacterial and sensing properties. The hydrogel prepared by this method exhibits excellent tensile strength (2.26 MPa) and fracture strain (186.0%). Furthermore, this hydrogel can detect both large human movements and subtle motions, demonstrating high sensitivity and accuracy. It also shows excellent antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* (99.9%). Such hydrogels exhibit great potential for applications in flexible strain

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103125)

作者简介: 王蒙召(2001—), 硕士研究生; 通信作者: 涂虎, 副教授, thomasstu@126.com。

sensors and human motion detection

Key words: waste cotton nonwoven fabric; cellulose; hydrogel; silver nanoparticles; antibacterial; sensing

随着一次性卫生用品、医疗防护用品的广泛应用,纯棉水刺非织造布的消费量持续攀升,由此产生的废旧品数量也日益庞大^[1-2]。当前,大量废旧纯棉非织造布主要通过焚烧或填埋方式处理,不仅造成宝贵的天然纤维资源浪费,也给生态环境带来沉重压力。因此,开发高效、低损、绿色的废旧纯棉非织造布回收再生技术,已成为纺织行业可持续发展的重要课题。纯棉水刺非织造布回收既有助于推动我国绿色制造、实现“双碳”目标和构建循环经济体系,更在产业转型升级、国际竞争力提升方面展现出深远价值^[3]。

纤维素作为纯棉水刺非织造布的主要成分(95%以上)^[4-5],其良好的生物相容性、可降解性、可再生性及其良好的可加工性,使其能够制备多种功能性材料^[6-8]。纤维素水凝胶作为一种含水量高且具有三维网络的多孔材料^[9-10],具有生物相容性、可拉伸性、与人体软组织结构相似等特点^[11],在生物医用^[12]、智能穿戴^[13]等多个领域展示出潜在应用前景。

因此,本文以废旧纯棉水刺非织造布为原料,经LiOH/尿素水溶液溶解获得纤维素溶液,向纤维素溶液中加入AgNO₃,利用体系的碱性环境和纤维素分子链上的羟基将银粒子原位还原为银纳米颗粒;再通过化学-物理双交联策略制备兼具优异力学性能、抗菌性能与导电性能的复合水凝胶,并探究其在抗菌和应变传感领域的应用。

1 实验

1.1 原料与试剂

废旧棉非织造布来源于稳健医疗(黄冈)有限公司提供的纯棉水刺非织造布(使用完后的废弃物);十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、硅酸钠(Na₂SiO₃)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化锂(LiOH)、尿素(Urea)、硝酸银(AgNO₃)、体积分数为75%的酒精(C₂H₅OH)、环氧氯丙烷(ECH),均为分析纯(AR),国药化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

DHJF-4005型低温恒温搅拌反应浴,武汉德力祥仪器有限公司;3-18R型冷冻离心机,上海托莫斯

科学仪器有限公司;SCIENT2-12N型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;Zeiss sigma300型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司股份公司;Empyrean型X射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司;IS50ATR型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Nicolet有限公司;UV-1600PC型紫外-可见分光光度计(UV-vis),上海美析仪器有限公司;Instron 5566型万能电子拉伸试验机,美国INSTRON公司;LDZM-80L-III型立式高压蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;THZ-24-S型恒温摇床:金坛区金城春兰实验仪器厂;Keysight34460A型万用表,东莞市诚信电子仪器仪表有限公司。

1.3 水凝胶的制备

将废旧棉非织造布经预处理洗净后粉碎,置于55℃、10 g/L的氢氧化钠溶液中,同时加入5 g/L的十二烷基苯磺酸钠与硅酸钠,恒温浸渍处理2 h;处理完成后用去离子水反复水洗至滤液呈中性,烘干后获得高纯度棉纤维素。

采用氢氧化锂/尿素/水低温溶解体系制备纤维素溶液。称取5.5 g干燥纤维素,迅速加入94.5 g预冷至冰水混合态的水溶液中,体系中氢氧化锂质量分数为8%,尿素质量分数为15%。快速搅拌至纤维素完全溶解,得到质量分数为5.5%的纤维素均相溶液。分别将0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g的AgNO₃溶于适量去离子水中,配制成AgNO₃溶液。将其加入纤维素溶液,5 min后向该混合溶液中加入2 g环氧氯丙烷,低温搅拌1.5 h完成预交联。随后将混合溶液离心脱泡,倒入长方形模具,于5℃静置交联12 h。交联完成后,将凝胶在质量分数为75%的酒精溶液中浸泡一定时间,再经去离子水反复洗涤至中性,得到的纤维素/纳米银复合水凝胶,记为x-CAH-y,其中x为AgNO₃添加量,y为酒精中浸泡时间。

图1为纤维素/纳米银复合水凝胶的制备流程,其反应机理如下:在化学交联过程中,AgNO₃溶液中的银离子,一方面借助体系中LiOH提供的碱性环境,另一方面通过纤维素分子链上羟基的还原作用,被原位还原为银纳米颗粒,形成化学交联的纤维素/纳米银复合水凝胶。在随后乙醇浸泡及水洗脱除溶剂(LiOH/尿素)的过程中,由于溶剂/溶质间

的扩散速率较慢,纤维素分子链表面的LiOH/尿素包合物被逐步破坏,部分暴露的分子链通过氢键发生自聚集,形成致密的物理交联网络,从而赋予水凝胶良好的机械强度^[14]。在所制得化学-物理双交联的高强度水凝胶中,银纳米颗粒不仅赋予水凝胶良好的抗菌性能,还显著提升了其导电性及传感灵敏度。

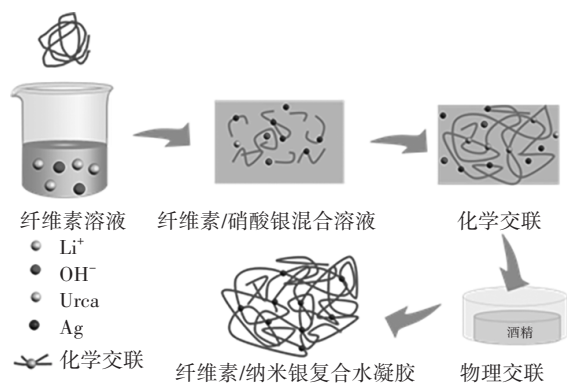


图1 纤维素/纳米银复合水凝胶制备示意图

1.4 材料表征及性能测试

采用扫描电镜(SEM)观察材料微观形貌,并借助能谱仪(EDS)分析元素的分布特征;利用X射线衍射仪(XRD)分析材料的物相组成;通过万能电子拉伸测试机进行力学性能测试;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析纤维素/纳米银溶液的吸光度;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析材料的化学结构及官能团变化;采用万用表测试材料的导电性能。

1.5 抗菌性能测试

利用大肠杆菌(*Escherichia coli*)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)作为实验菌种测试纤维素/纳米银复合水凝胶的抗菌性能。根据ISO22196,采用相关文献报道的方法进行抗菌测试^[15],抑菌率根据式(1)计算。

$$R = \left(1 - \frac{T_{24}}{T_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: T_0 为水凝胶表面接种的菌落数; T_{24} 为水凝胶涂层接种24 h后的菌落总数。

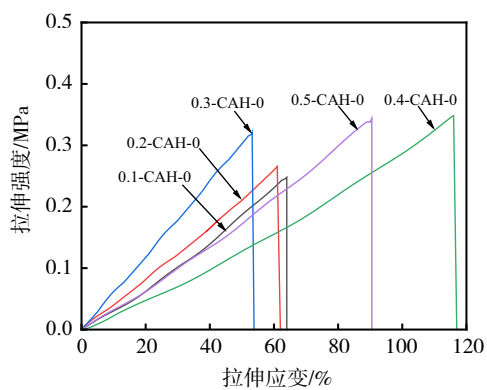
2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

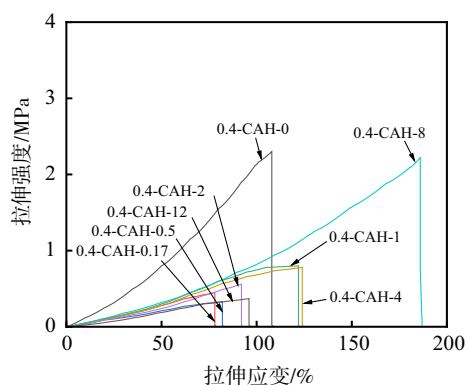
优异的力学性能是纤维素/纳米银复合水凝胶应用于应变传感领域的关键前提^[16]。因此,本文首先探讨了硝酸银(AgNO_3)含量对纤维素/纳米银复

合水凝胶力学性能的影响,结果如图2(a)所示。随着 AgNO_3 含量从0.1 g增加至0.5 g,水凝胶的拉伸强度与断裂应变均呈现先上升后下降趋势,其中 AgNO_3 含量为0.4 g时的性能最佳。

进一步探究物理交联条件对纤维素/纳米银复合水凝胶力学性能的影响,结果如图2(b)。随着在酒精(质量分数75%)中的浸泡时间延长(0~12 h),水凝胶的拉伸强度逐步提高并逐渐趋于平稳,而断裂应变则呈现先上升后下降的趋势;当浸泡时间为8 h时,水凝胶的拉伸强度为2.26 MPa,断裂应变为186.0%,综合力学性能最佳。



(a) 不同 AgNO_3 含量的水凝胶



(b) 不同酒精溶液浸泡时间的水凝胶

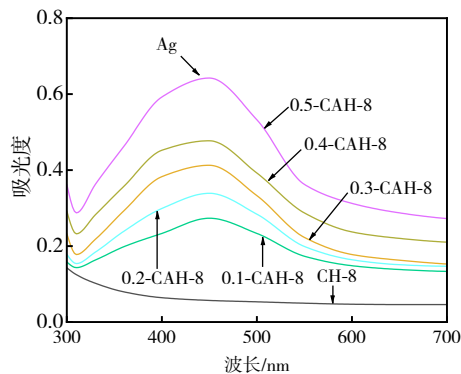
图2 纤维素/纳米银复合水凝胶的力学性能

2.2 UV-Vis与XRD分析

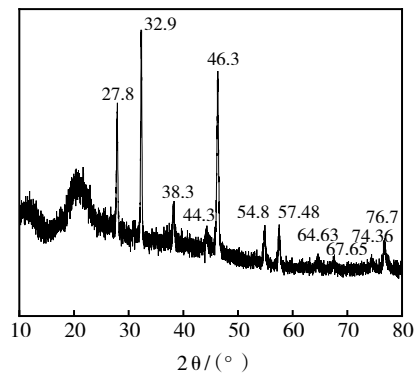
图3(a)为样品的紫外-可见吸收光谱。不同 AgNO_3 含量的纤维素/纳米银复合水凝胶在447 nm处均出现明显的特征吸收峰。该吸收峰归属于银纳米颗粒的表面等离子体共振,证实了所有水凝胶中均成功引入纳米银^[17]。

图3(b)为样品0.4-CAH-8的XRD图谱。12.1°和20.02°处对应于纤维素(110)和(020)晶面的衍射

峰,在 38.3° 、 44.3° 和 64.63° 在处出现的衍射峰,分别与面心立方银的(111)、(200)、(220)和一一一对应^[18],证明了银纳米颗粒在纤维素网络结构中的形成。值得注意的是,在 27.8° 、 32.29° 、 46.32° 、 54.8° 、 57.48° 、 67.65° 、 74.36° 和 76.71° 处出现的新衍射峰,确定其为氯化银(AgCl)的信号^[19],其中AgCl的存在可能是因为环氧氯丙烷在碱性条件下释放出少量游离的 Cl^- ,与 Ag^+ 结合生成AgCl。



(a) 紫外-可见吸收光谱



(b) XRD图谱

图3 纤维素/纳米银复合水凝胶的紫外-可见吸收光谱与XRD图谱

2.3 SEM分析

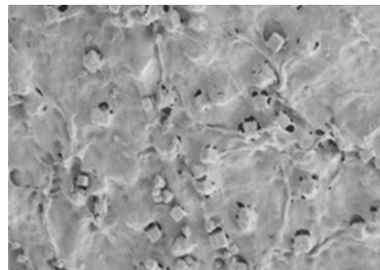
利用SEM观察了双交联水凝胶的微观结构,如图4所示。由图4(a)可见,未添加银纳米颗粒的CH-8样品具有明显的三维多孔网络结构,孔道之间相互贯通。这一结构特性为水分和导电电子的自由迁移提供了有利条件,也是材料在形变过程中保持导电稳定的关键微观基础。

引入银后,水凝胶的微观形貌发生了显著变化。如图4(b)所示,0.4-CAH-8样品表面及孔壁内分布着大量纳米尺度的立方体颗粒,证明 AgNO_3 已

被成功还原为银纳米颗粒。并且这些颗粒尺寸均一,在纤维素网络中分散良好,未见明显团聚现象。这表明,利用纤维素的羟基和溶剂的碱环境实现原位还原,可以有效解决纳米填料在基体中的分散均匀性问题。



(a) CH-8



(b) 0.4-CAH-8

图4 水凝胶的SEM图像

2.4 FTIR分析

以0.4-CAH-8为例分析了复合水凝胶的红外光谱,结果见图5。由图5可以看出:样品在在 895 cm^{-1} 、 1260 cm^{-1} 及 1460 cm^{-1} 处呈现出特征吸收峰,分别对应糖苷键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动、 $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ 弯曲振动以及 CH_2 弯曲振动。上述特征峰及强度变化表明,化学交联显著改变了纤维素水凝胶的分子链结构,进一步佐证了化学交联反应的成功发生。

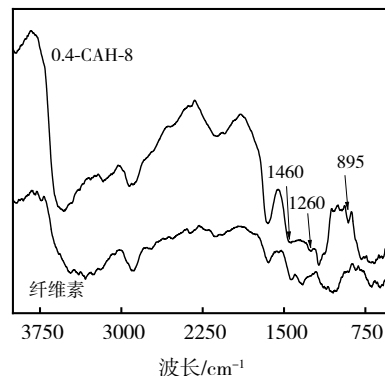


图5 0.4-CAH-8水凝胶的FTIR光谱

2.5 抗菌性能分析

为了定量评价纤维素/纳米银复合水凝胶的抗菌性能,采用平板计数法对样品菌落数量进行了测试。光学图片如图6(a)所示,所有复合水凝胶在与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌共同培养24 h后,均表现出优异的抑菌效果。与0 h时培养基表面布满大量菌落形成鲜明对比,24 h后各组培养基表面几乎

观察不到菌落生长,直观显示了水凝胶对两种致病菌的高效杀灭作用。此外,抗菌效果与水凝胶中的 AgNO_3 含量呈正相关:随着 AgNO_3 添加量从0.1 g增至0.5 g,水凝胶的抑菌能力持续增强。这一趋势归因于更高添加量下形成的纳米银颗粒更多,可以为抗菌提供更多的活性位点。

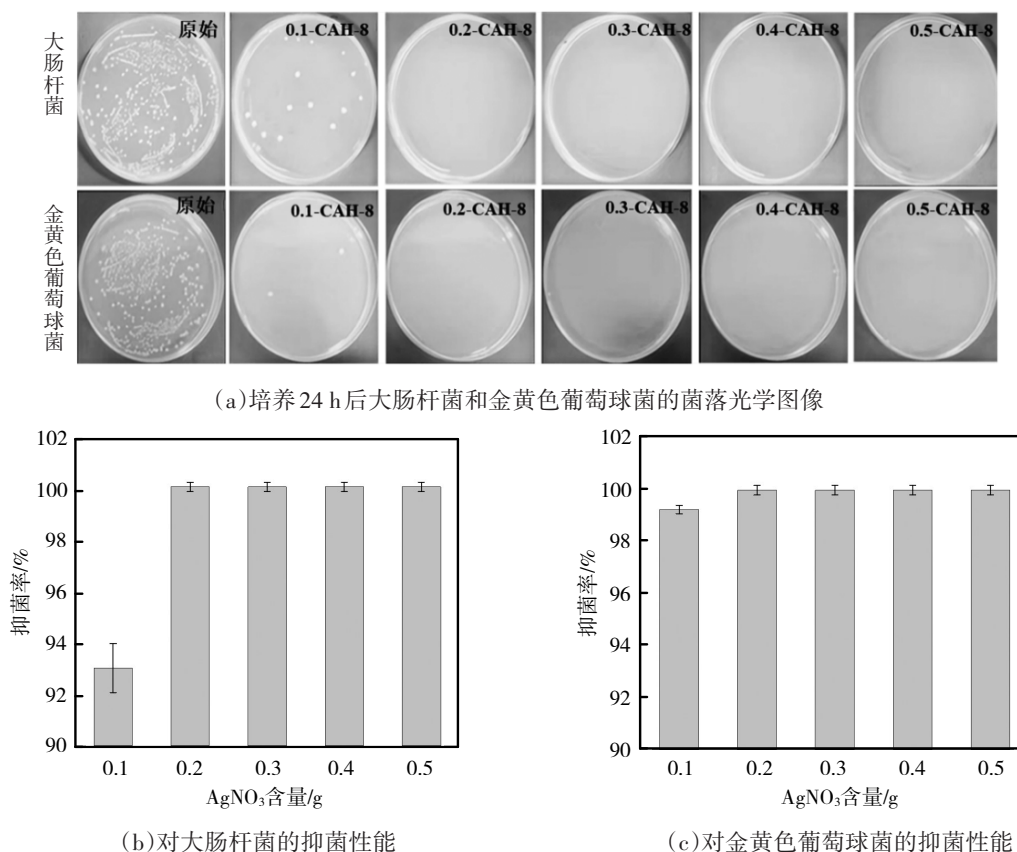


图6 不同 AgNO_3 含量的纤维素/纳米银复合水凝胶的抑菌性能

图6(b)和图6(c)分别为不同 AgNO_3 含量的纤维素/纳米银复合水凝胶样品对两实验菌的抑菌率测试结果。其中,5种样品对大肠杆菌(*E. coli*)的抑菌率分别达到93.0%、99.9%、99.9%、99.9%和99.9%,除 AgNO_3 含量最低的样品外,其余均达到99.9%的极高抑菌水平。5种样品对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑菌率, AgNO_3 含量为0.1 g的样品达到99.0%,其余均达到99.9%,展现出优异的抗菌性能。

综合力学性能和抗菌性能的测试结果,0.4-CAH-8在各项性能指标上均表现优异。

2.6 导电性能分析

图7(a)展示了不同 AgNO_3 含量下样品的导电性

能变化:随着 AgNO_3 含量从0.1 g升至0.4 g,电阻从11.848 k Ω 降低至2.381 k Ω ,表明增加 AgNO_3 含量有利于提升水凝胶的导电性。当含量达到0.4 g后,继续增加至0.5 g时的电阻反而略微上升(2.564 k Ω),这是由于纤维素链上的羟基以及在碱性环境只能还原一定量的 AgNO_3 ,过量添加无法进一步提高导电性。因此,0.4 g为 AgNO_3 的最优添加量,此时的水凝胶导电性能最佳。

图7(b)为0.4-CAH-8的响应时间测试结果。在15%拉伸应变下的响应时间为0.56 s,样品表现出快速的应变响应性。

图7(c)为0.4-CAH-8的弯曲稳定性测试结果。经

过1000次弯曲循环后,样品电阻从初始的2.252 k Ω 微增至2.531 k Ω ,仍保持相对稳定。这是由于纳米银颗粒嵌入纤维素网络,网络结构在反复弯曲过程

中阻碍了导电通路的滑移,从而赋予水凝胶优异的弯曲稳定性。

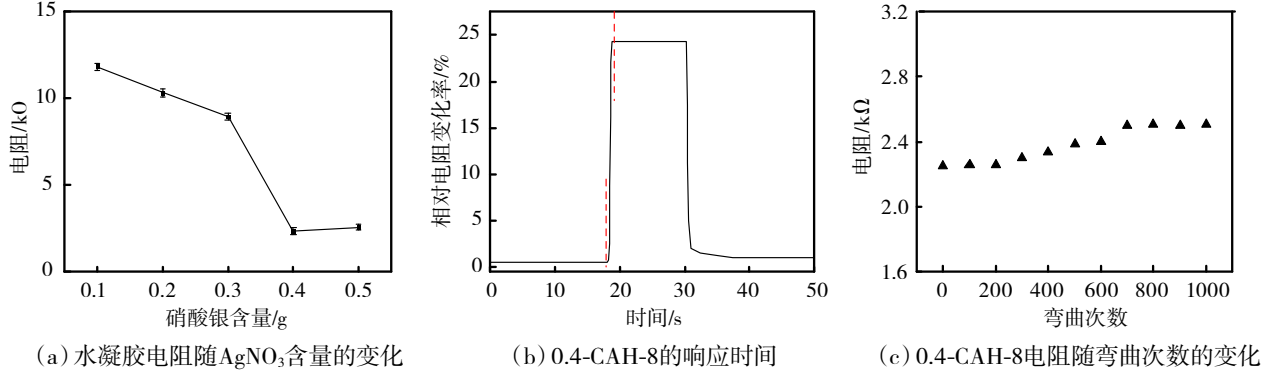


图7 纤维素/纳米银复合水凝胶的导电性能测试结果

2.7 传感性能分析

为了探究0.4-CAH-8水凝胶在不同拉伸条件下的电信号响应特性,测试其在不同应变及不同拉伸速率测试下的相对电阻变化。图8(a)是水凝胶在固定拉伸速率50 mm/min、不同应变下的相对电阻变化。当拉伸应变分别为5%、15%、35%和65%时, $\Delta R/R_0$ 随应变增加呈阶梯式上升,证明其对应变幅

度具有灵敏的电阻响应。为了进一步探究拉伸速率对传感稳定性的影响,在35%恒定应变下,将拉伸速率由50 mm/min提高至70 mm/min,相对电阻变化如图8(b)所示。此时的 $\Delta R/R_0$ 响应曲线基本重合,未见明显变化,表明该传感器的电阻变化信号不受拉伸速率干扰。

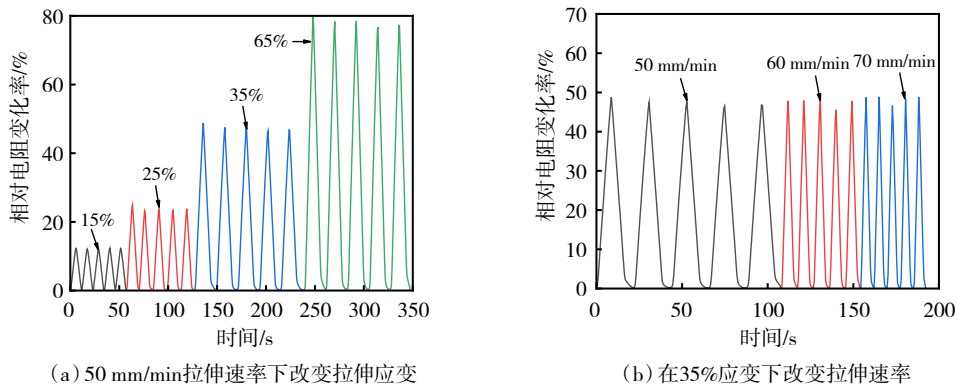


图8 不同拉伸应变和拉伸速率下0.4-CAH-8的相对电阻变化

2.8 人体运动检测

为评估0.4-CAH-8水凝胶作为柔性可穿戴传感器的实用性能,将其贴附于志愿者身体的不同部位,在特定运动过程中实时监测传感器的相对电阻变化($\Delta R/R_0$)。如图9(a)所示,当将传感器贴附于手指关节处,手指弯曲时 $\Delta R/R_0$ 迅速增大,恢复伸直时则回落至初始值,响应信号清晰可逆,表明其作为人体运动监测装置具有良好的灵敏度和可恢复性。如图9(b)所示,当将传感器贴附于手腕处,手

腕反复伸直与弯曲时 $\Delta R/R_0$ 曲线呈现规律性波动,波形稳定且重复性好,进一步证实了其作为应变传感器的稳定性与灵敏度。

此外,为探究传感器对微弱生理活动的检测能力,将其贴附于志愿者喉部。如图9(c)所示,当志愿者重复发音“apple”时, $\Delta R/R_0$ 曲线呈现出高度重复的特征波形。该传感器可检测到低于4%的微小电阻变化,展现出捕捉微弱信号的潜力。

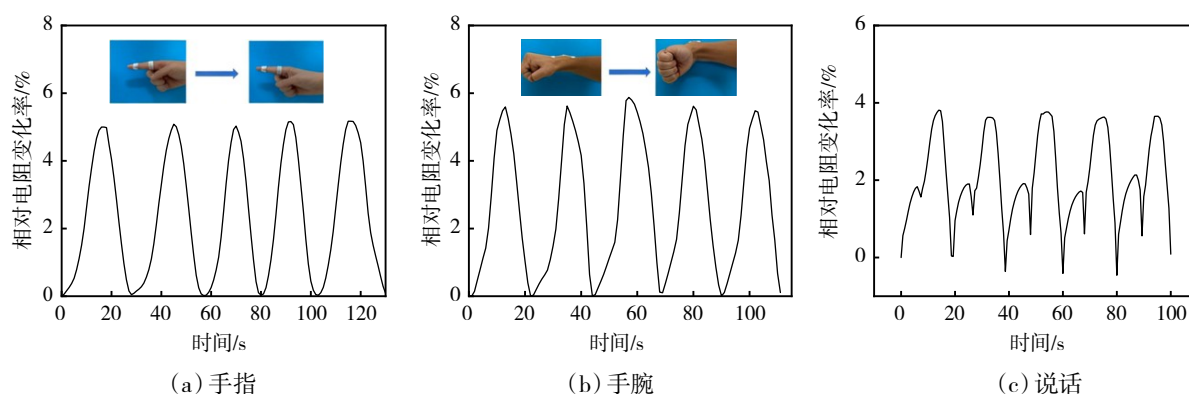
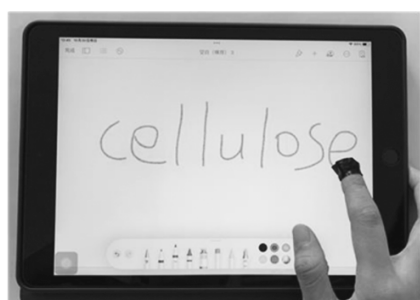


图9 0.4-CAH-8水凝胶用于检测人体运动

2.9 电容响应行为测试

将0.4-CAH-8水凝胶传感器贴附于志愿者手指皮肤表面,利用在电子屏幕上进行书写和绘画操作,以测试其对电容触摸屏的响应能力,结果见图10。可见,0.4-CAH-8水凝胶能够成功触发iPad的电容触摸屏,实现流畅地书写与绘画,其作用机理类似于手指导体对触摸屏电容场的干扰。可见,该导电水凝胶具备模拟人体皮肤触控功能的能力。



(a)写字



(b)画花

图10 0.4-CAH-8水凝胶的电容响应行为

3 结论

本文以废旧棉非织造布为原料,开发了一种兼具优异力学性能、高效抗菌性能和高灵敏传感特性

的纤维素/纳米银复合水凝胶。其制备过程中利用碱/尿素溶解体系与 AgNO_3 共混,通过绿色原位还原法一步制备,全程无需外加还原剂。所制得水凝胶的拉伸强度达2.26MPa,对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑菌率均达到99.9%,且电阻仅为2.381 k Ω 。作为柔性传感器,该复合水凝胶能够用于高精度地监测人体大幅与微小运动(如关节活动与发声),并实现了电子屏幕上的触控书写。该工作为废旧棉非织造布的高值化利用提供了一种绿色、多功能化的新策略。

参考文献:

- [1] 王增喜. 一次性医疗卫生用非织造布的应用与发展[J]. 化纤与纺织技术, 2020, 49(2): 25-28.
- [2] 陈宽义. 医疗卫生用全棉水刺非织造布的生产技术探讨[J]. 产业用纺织品, 2010, 28(5): 30-32.
- [3] 周俊莹, 许黛芳, 周舒怡, 等. 双碳背景下嘉兴纺织产业链上的绿色循环及废旧纺织品处理对策研究[J]. 山东纺织科技, 2025, 66(2): 54-56.
- [4] WANG H Q, LI Z, ZUO M, et al. Stretchable, freezing-tolerant conductive hydrogel for wearable electronics reinforced by cellulose nanocrystals toward multiple hydrogen bonding[J]. Carbohydrate polymers, 2022, 280: 119018.
- [5] SUK-IN N, PROMPHET N, RODTHONGKUM N, et al. Cellulose nanocrystals from waste cotton fabric and polyvinyl alcohol composite hydrogel for non-invasive colorimetric sensing of cysteine[J]. Microchimica acta, 2025, 192(8): 526.
- [6] GUAN Q F, YANG H B, HAN Z M, et al. Sustainable cellulose-nanofiber-based hydrogels[J]. ACS nano, 2021, 15(5): 7889-7898.
- [7] LEE J H, CHO K, KIM J K. Age of flexible electronics:

- emerging trends in soft multifunctional sensors[J]. Advanced materials, 2024, 36(16): 2310505.
- [8] SOLHI L, GUCCINI V, HEISE K, et al. Understanding nanocellulose-water interactions: turning a detriment into an asset[J]. Chemical reviews, 2023, 123(5): 1925–2015.
- [9] HERRMANN A, HAAG R, SCHEDLER U. Hydrogels and their role in biosensing applications[J]. Advanced health-care materials, 2021, 10(11): 2100062.
- [10] TANG Y J, FANG Z X, LEE H J. Exploring applications and preparation techniques for cellulose hydrogels: a comprehensive review[J]. Gels, 2024, 10(6): 365.
- [11] 张冬至, 邵佳慧, 刘希臣, 等. 面向人体运动检测的水凝胶基柔性应变传感器设计[J]. 实验室研究与探索, 2024, 43(4): 10–13.
- [12] DI J X, LI J G, SUN C, et al. Advances in cellulose-based hydrogels for drug delivery: preparation, modification and challenges[J]. Gels, 2025, 11(12): 938.
- [13] YAO X, ZHANG S F, WEI N, et al. Cellulose-based conductive hydrogels for emerging intelligent sensors[J]. Advanced fiber materials, 2024, 6(5): 1256–1305.
- [14] YE D D, YANG P C, LEI X J, et al. Robust anisotropic cellulose hydrogels fabricated via strong self-aggregation forces for cardiomyocytes unidirectional growth[J]. Chemistry of materials, 2018, 30(15): 5175–5183.
- [15] SONG S, LIU Z, ABUBAKER M A, et al. Antibacterial polyvinyl alcohol/bacterial cellulose/nano-silver hydrogels that effectively promote wound healing[J]. Materials science and engineering: C, 2021, 126: 112171.
- [16] HAN M L, YAO Z, YE Q, et al. Construction of high strength PVA/cellulose conductive hydrogels based on sodium citrate/aluminium chloride dual ions regulation[J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 282: 137587.
- [17] PALEM R R, RAO K M, KANG T J. Self-healable and dual-functional guar gum-grafted-polyacrylamidoglycolic acid-based hydrogels with nano-silver for wound dressings [J]. Carbohydrate polymers, 2019, 223: 115074.
- [18] MASSIRONI A, FRANCO A R, BABO P S, et al. Development and characterization of highly stable silver nanoparticles as novel potential antimicrobial agents for wound healing hydrogels[J]. International journal of molecular sciences, 2022, 23(4): 2161.
- [19] LI G, ZHANG D H, QIN S H. Preparation and performance of antibacterial polyvinyl alcohol/polyethylene glycol/chitosan hydrogels containing silver chloride nanoparticles via one-step method[J]. Nanomaterials, 2019, 9(7): 972.
- [20] YE D D, CHANG C Y, ZHANG L N. High-strength and tough cellulose hydrogels chemically dual cross-linked by using low- and high-molecular-weight cross-linkers[J]. Biomacromolecules, 2019, 20(5): 1989–1995.

(责任编辑:常涛)

