

分类号：TS193.5

单位代码：10363

密 级：公 开

学 号：2210420111

题 目 废旧羽毛绒在离子凝胶纤维中高值化应用的研究  
英文并列

题 目 STUDY ON HIGH VALUE APPLICATION OF  
WASTE FEATHER IN IONIC GEL FIBER

学 生 姓 名：高天

校 内 导 师：刘新华

校 外 导 师：杨青

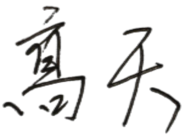
专业学位类别：材料与化工

研 究 方 向：先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期：2024 年 5 月 24 日

## 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：  
日期：2024年6月3日

## 安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在          年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

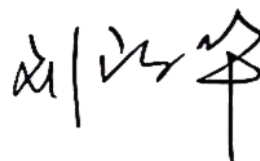
不保密 ☒。

学位论文作者签名：



日期： 2024 年 6 月 3 日

指导教师签名：



日期： 2024 年 6 月 3 日

## 废旧羽毛绒在离子凝胶纤维中高值化应用的研究

### 摘 要

离子导电凝胶纤维作为可穿戴柔性传感器的重要组成部分，除需具备良好的导电性外，还应具备良好的力学性能和高低温稳定性。然而，现阶段的水凝胶基纤维存在高温失水、低温冻结的现象，致使其传感性能失效；离子液体基凝胶纤维稳定性较好，但价格昂贵且存在一定毒性。如何实现高效制备兼具可拉伸性和高低温稳定性导电凝胶纤维，成为制约导电凝胶纤维应用的瓶颈。本论文选用含有丰富氨基、羟基的废旧羽毛绒及其衍生物为原料，利用具有强溶解力和可聚合的低共熔溶剂（PDES）对生物质原料进行剥离、溶解，利用紫外光引发原位聚合，制备了羽毛绒蛋白基离子凝胶纤维。论文主要研究内容及结论如下：

（1）羽毛微纤增强离子凝胶弹性纤维：为增强离子凝胶纤维力学性能，达到废旧羽毛绒的高值化应用的目的，本研究以废旧羽毛绒为原料，设计了氯化钙-氯化胆碱-丙烯酸基的可聚合低共熔溶剂体系（ $\text{CaCl}_2$ -PDES），通过绿色、高效的一锅法策略，制备了羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维。当羽毛绒用量为 6 wt%，溶解温度为 120℃， $\text{CaCl}_2$  用量为 2 wt% 时，相较于无羽毛微纤增强的离子凝胶纤维断裂强力提升了 1.77 倍（RH=65%，0.62 MPa）。 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维

作为应变传感器时具有良好的灵敏性（拉伸、回复反应时间分别为 133 ms 和 172 ms）。将其进一步用于手指、手肘、手腕和膝盖关节的运动检测，均表现出良好的应变传感效果以及良好的自修复性能。

（2）羽毛多肽离子凝胶弹性纤维：羽毛微纤的引入能够提升凝胶纤维的断裂强力，但此方法制备的  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维，依然存在断裂伸长率较低的问题。为此，采用可聚合低共熔溶剂丙烯酸-氯化胆碱溶解含丰富活性基团的生物质羽毛多肽（FP），利用紫外光引发原位聚合，将羽毛多肽分子引入聚丙烯酸-氯化胆碱（PAC）网络中，构建含有多重化学键作用的非水基高拉伸离子导电弹性纤维。丙烯酸-氯化胆碱低共熔溶剂能够有效溶解羽毛多肽，其溶解度为 12 wt%。由于羽毛多肽的增塑作用及多重氢键的形成，PAC-FP 纤维断裂伸长率高达 990%，断裂强度维持在 1.1 MPa。相较于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维，PAC-FP 纤维的断裂伸长率提升了 3.14 倍（RH=65%，650%），断裂强力提升 1.94 倍（RH=65%，1.2 MPa）。PAC-FP 纤维良好的离子导电性，使其适用于多种模式下的应变传感，GF 值随着应变率的增加而提高（从 1.01 升高至 2.08）。得益于非水基 PAC-FP 纤维中大量的多重氢键，纤维还具有自修复性能和高低温稳定性（ $-50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ）。这项工作有效解决了废旧生物质羽毛多肽的高值化再利用问题，同时为可高倍拉伸生物质弹性导电纤维的绿色制备提供了新的研究思路。

（3）微流控技术制备 PDES 羽毛蛋白肽离子凝胶纤维：针对第二章、第三章离子凝胶纤维生产效率低下的不足，基于微流控纺丝技

术，本研究以甲基丙烯酸（MAA）/氯化胆碱（ChCl）型的可聚合低共熔溶剂（PDES）为单体和溶剂，以水解羽毛蛋白肽（HFP）为增强体，通过紫外光引发自由基聚合，实现 HFP-PMAC 导电凝胶纤维的高效、可控和连续化制备。生产速度可达 2.56 m/h。由于 HFP 分子中含有大量羧基、氨基和羟基，可与 PDES 分子间形成氢键相互作用，从而赋予 HFP-PMAC 凝胶纤维高强度（25℃且 RH=65%下拉伸强度 6.25 MPa）、高伸长率（25℃且 RH=80%下断裂伸长率 661.82%）和高自修复效率（RH=94%下 30 s 即可修复裂痕）。HFP-PMAC 凝胶纤维具有高灵敏度（GF 可达 3.46）和优良的传感性能（响应时间 69 ms，回复时间 130 ms），因而可作为应变传感器，用于人体运动信号监测。本研究开发了导电凝胶纤维新的生产工艺，促进了废旧羽毛的高值化应用，为功能凝胶纤维的高效制备、宏量化生产及产业化应用提供了新思路。

**关键词：**废旧羽毛绒，离子凝胶纤维，应变传感，自修复，人体运动监测

# STUDY ON HIGH VALUE APPLICATION OF WASTE FEATHER IN IONIC GEL FIBER

## ABSTRACT

As an important part of wearable flexible sensor, ionic conductive gel fiber should have good mechanical properties and high and low temperature stability in addition to good electrical conductivity. However, the current hydrogel-based fiber has the phenomenon of water loss at high temperature and freezing at low temperature, which makes its sensing performance ineffective. Ionic liquid based gel fiber has good stability, but it is expensive and toxic. How to efficiently prepare conductive gel fibers with both stretchability and high and low temperature stability has become a bottleneck restricting the application of conductive gel fibers. In this paper, waste feather down and its derivatives containing rich amino and hydroxyl groups were used as raw materials, and the biomass materials were stripped and dissolved by low euectic solvent (PDES) with strong solubility and polymerization, and the feather down protein based ionic gel fiber was prepared by in-situ

polymerization triggered by ultraviolet light. The main research contents and conclusions of this paper are as follows:

(1) Feather microfiber reinforced ion gel elastic fiber: In order to enhance the mechanical properties of ion-gel fiber and achieve the purpose of high-value application of waste feather down, this study designed a calcium chloride-choline chloride-acrylic acid polymerizable low-eutectic solvent system ( $\text{CaCl}_2$ -PDES) with waste feather down as raw materials. And the conductive elastic fiber reinforced by feather microfiber was prepared through a green and efficient one-pot method. When the amount of feather was 6 wt%, the dissolution temperature was  $120^\circ\text{C}$ , and the amount of  $\text{CaCl}_2$  was 2 wt%, the breaking strength of ion-gel fiber was increased by 1.77 times ( $\text{RH}=65\%$ , 0.62 MPa) compared with that of featherless microfibre-reinforced ion-gel fiber.  $\text{CaCl}_2$ -feather/PDES fiber had good sensitivity as a strain sensor (tensile and recovery reaction times of 133 ms and 172 ms, respectively). It is further applied to the motion detection of finger, elbow, wrist and knee joints, all of which show good strain sensing effect and good self-healing performance.

(2) Feather polypeptide ion gel elastic fiber: The introduction of feather microfiber can improve the breaking strength of gel fiber, but the  $\text{CaCl}_2$ -feather /PDES fiber prepared by this method still has the problem of low elongation at break. To this end, the biomass feather polypeptide

(FP) containing abundant active groups was dissolved by polymerizable low eutectic solvent acrylate-choline chloride, and the feather polypeptide molecules were introduced into the polyacrylate-choline chloride (PAC) network by in-situ polymerization initiated by ultraviolet light. A non-water-based high tensile ionic conductive elastic fiber containing multiple chemical bonds was constructed. Feather polypeptide can be dissolved effectively by the low eutectic solvent of acrylic acid-choline chloride with a solubility of 12 wt%. Due to the plasticization of feather polypeptides and the formation of multiple hydrogen bonds, the elongation at break of PAC-FP fiber was as high as 990%, and the breaking strength was maintained at 1.1 MPa. Compared with  $\text{CaCl}_2$ -feather /PDES fiber, the elongation at break of PAC-FP fiber was increased by 3.14 times (RH= 65%, 650%), and the breaking strength was increased by 1.94 times (RH= 65%, 1.2 MPa). The good ionic conductivity of PAC-FP fiber made it suitable for strain sensing in various modes, and the GF value increased with the increase of strain rate (from 1.01 to 2.08). Thanks to the large number of multiple hydrogen bonds in the non-water-based PAC-FP fiber, the fiber also had self-healing properties and high and low temperature stability ( $-50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ). This work effectively solved the problem of high-value reuse of waste biomass feather polypeptides, and provided a new research idea for the green preparation of biomass elastic conductive fibers that can be

stretched at high times.

(3) Preparation of PDES feather protein peptide ion gel fiber by microfluidic technology: In view of the low production efficiency of ionic gel fibers in chapters 2 and 3, based on microfluidic spinning technology, this study uses MAA/ChCl polymerizable low eutectic solvent (PDES) as monomer and solvent, and hydrolyzed feather protein peptide (HFP) as the enhancement body to induce free radical polymerization by UV light. The efficient, controllable and continuous preparation of HFP-PMAC conductive gel fiber was realized with the production speed of 2.56 m/h. Because HFP molecules contain a large number of carboxyl, amino and hydroxyl groups, they can form hydrogen bond interactions with PDES molecules. Thus, HFP-PMAC gel fiber was endowed with high strength (tensile strength 6.25 MPa at 25°C and RH=65%), high elongation (rupture elongation 661.82% at 25°C and RH=80%) and high self-healing efficiency (cracks can be repaired at RH= 94% for 30 s). HFP-PMAC gel fiber had high sensitivity (up to 3.46 GF) and excellent sensing performance (response time 69 ms, response time 130 ms), so it can be used as a strain sensor for human movement signal monitoring. This study developed a new production process of conductive gel fiber, and it promoted the high-value application of waste feathers, which provided a new idea for the efficient preparation, macro production and industrial application of functional gel fiber.

GAO Tian (Materials and Chemical Industry)

Supervised by Professor LIU Xinhua

**KEY WORDS:** waste feather down, ionic gel fiber, strain sensing,  
self-repair, human motion monitoring

## 目 录

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 摘 要 .....                                          | I  |
| ABSTRACT .....                                     | IV |
| 第 1 章 绪论 .....                                     | 1  |
| 1.1 引言 .....                                       | 1  |
| 1.2 凝胶基柔性导电材料 .....                                | 2  |
| 1.2.1 水凝胶 .....                                    | 2  |
| 1.2.2 离子凝胶 .....                                   | 4  |
| 1.3 蛋白质基生物材料在柔性导电材料中的应用 .....                      | 6  |
| 1.3.1 大豆蛋白 .....                                   | 6  |
| 1.3.2 明胶及胶原蛋白 .....                                | 7  |
| 1.3.3 酪蛋白 .....                                    | 8  |
| 1.3.4 丝素蛋白 .....                                   | 8  |
| 1.3.5 角蛋白 .....                                    | 9  |
| 1.4 羽毛高值化综合利用研究 .....                              | 10 |
| 1.4.1 羽毛作为增强体 .....                                | 10 |
| 1.4.2 羽毛应用于蛋白质提取 .....                             | 10 |
| 1.4.3 羽毛应用于纤维的制备 .....                             | 11 |
| 1.4.4 羽毛应用于浆料的制备 .....                             | 13 |
| 1.4.5 羽绒基保暖/吸音材料的制备 .....                          | 14 |
| 1.5 研究内容及创新点 .....                                 | 15 |
| 1.5.1 研究内容与技术路线图 .....                             | 15 |
| 1.5.2 创新点 .....                                    | 16 |
| 第 2 章 羽毛微纤增强离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究 .....                 | 17 |
| 2.1 引言 .....                                       | 17 |
| 2.2 实验部分 .....                                     | 17 |
| 2.2.1 实验试剂 .....                                   | 17 |
| 2.2.2 实验仪器 .....                                   | 18 |
| 2.2.3 实验过程 .....                                   | 18 |
| 2.2.4 表征与测试方法 .....                                | 19 |
| 2.3 结果与讨论 .....                                    | 20 |
| 2.3.1 羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维的设计及制备 .....                  | 20 |
| 2.3.2 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的红外光谱 .....       | 23 |
| 2.3.3 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的微观形貌 .....       | 23 |
| 2.3.4 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的力学性能 .....       | 24 |
| 2.3.5 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的热稳定性 .....       | 24 |
| 2.3.6 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的湿度敏感性 .....      | 25 |
| 2.3.7 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维自修复性能 .....       | 26 |
| 2.3.8 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的传感性能 .....       | 26 |
| 2.3.9 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基传感器的人体运动监测 ..... | 29 |
| 2.4 本章小结 .....                                     | 30 |
| 第 3 章 羽毛多肽离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究 .....                   | 31 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 3.1 引言 .....                          | 31 |
| 3.2 实验部分 .....                        | 31 |
| 3.2.1 实验试剂 .....                      | 31 |
| 3.2.2 实验仪器 .....                      | 31 |
| 3.2.3 实验过程 .....                      | 32 |
| 3.2.4 表征与测试方法 .....                   | 32 |
| 3.3 结果与讨论 .....                       | 33 |
| 3.3.1 PAC-FP 纤维的设计与制备 .....           | 33 |
| 3.3.2 PAC-FP 纤维的红外光谱 .....            | 35 |
| 3.3.3 PAC-FP 纤维的力学性能 .....            | 35 |
| 3.3.4 PAC-FP 纤维的粘附性能 .....            | 38 |
| 3.3.5 PAC-FP 纤维的传感性能 .....            | 39 |
| 3.3.6 PAC-FP 纤维的自修复性能 .....           | 41 |
| 3.3.7 PAC-FP 纤维的高低温稳定性 .....          | 42 |
| 3.4 本章小结 .....                        | 43 |
| 第 4 章 微流控技术制备羽毛蛋白肽离子凝胶弹性纤维及性能研究 ..... | 45 |
| 4.1 引言 .....                          | 45 |
| 4.2 实验部分 .....                        | 46 |
| 4.2.1 实验试剂 .....                      | 46 |
| 4.2.2 实验仪器 .....                      | 46 |
| 4.2.3 实验过程 .....                      | 46 |
| 4.2.4 测试与表征方法 .....                   | 47 |
| 4.3 结果与讨论 .....                       | 48 |
| 4.3.1 微流控纺丝制备 PMAC-HFP 纤维 .....       | 48 |
| 4.3.2 HFP 浓度对纺丝溶液理化特性的影响 .....        | 49 |
| 4.3.3 PMAC-HFP 纤维的化学组成及微观结构 .....     | 51 |
| 4.3.4 PMAC-HFP 纤维的力学性能 .....          | 53 |
| 4.3.5 PMAC-HFP 纤维的自修复性能 .....         | 53 |
| 4.3.6 PMAC-HFP 纤维的传感性能 .....          | 54 |
| 4.4 本章小结 .....                        | 57 |
| 第 5 章 结论与展望 .....                     | 59 |
| 5.1 结论 .....                          | 59 |
| 5.2 展望 .....                          | 60 |
| 参考文献 .....                            | 61 |
| 攻读学位期间发表的论文和其他成果 .....                | 72 |
| 致谢 .....                              | 74 |

# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

随着人工智能新兴技术的飞速发展,柔性可穿戴传感器受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>。导电弹性纤维成为研究热点。水凝胶基导电弹性纤维作为一种典型的导电弹性纤维,因其良好的电导率、力学性能和透明度的优势(在室温或稍高的温度下)而被广泛的研究<sup>[3,4]</sup>。但水凝胶基导电纤维仍然存在着不耐温、易失水等缺陷,从而导致纤维功能失效。与水凝胶纤维相比,离子凝胶高的化学稳定性、热稳定性和离子导电性等特点,使其更广泛地用于可拉伸柔性穿戴设备中<sup>[5-7]</sup>。

离子液体是离子凝胶纤维的重要组成部分,尽管在热稳定性和离子电导率等方面的性能优异,但由于生产成本较高、可回收性差和环境危害性较大的缺陷,严重制约了其规模化应用<sup>[8]</sup>。随着相关研究的不断深入,由氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)构成的低共熔溶剂(Deep eutectic solvents, DES)成为公认的绿色的离子型溶液。低价、低毒、可生物降解和制备方法简单的 DES 有望在一些领域替代传统离子液体。为了进一步提升溶剂体系的绿色可持续性,研究人员发展出了一种具有环境稳定性好、绿色易制造和导电性好等优点的可聚合低共熔溶剂(polymerizable deep eutectic solvents, PDES),其在可拉伸的功能材料领域具有良好的应用前景<sup>[9]</sup>。

羽毛绒是家禽的副产物,目前,羽毛绒少部分被用作附加值较低的工艺品、保暖材料以及日常用品,约 80%被焚烧或填埋处理,废弃羽毛绒等蛋白质资源的不正确处理和应用,不仅造成资源浪费,还会污染环境和滋生细菌,严重危害人类的生活环境造成<sup>[10,11]</sup>。作为地球上来源丰富的生物质资源,羽毛绒的低利用率已成为困扰人们的一个难题。研究人员试图通过强酸或强碱等化学试剂来处理废旧羽毛绒,实现废旧羽毛绒的溶解与再利用,但这些方法对环境不友好,附加值低<sup>[12]</sup>。到目前为止关于凝胶纤维的开发已经很多,但是尚未见有利用废旧的羽毛绒制备生物质离子导电弹性纤维文献报道<sup>[13-19]</sup>。

本研究以废弃羽毛绒为原料,通过原位聚合法,制备生物质离子导电弹性纤维。研究所制备的羽毛基蛋白质离子凝胶纤维力学性能、热稳定性、传感等性能。

利用废弃的羽毛绒制备生物质离子导电弹性纤维材料,不仅能够降低废弃蛋白对环境的污染,避免蛋白资源的浪费,还能产生良好的经济效益<sup>[20,21]</sup>。

## 1.2 凝胶基柔性导电材料

凝胶基柔性电子导体通常是由导电材料与基材复合制备而成,基材需要有效兼容各类导电物质。其中,常用的柔性基材可分为水凝胶和离子凝胶两种。

### 1.2.1 水凝胶

根据导电填料的不同可将导电水凝胶分为两类。一类是通过将导电材料集成到水凝胶基体中,建立网络进行电子传输,从而实现电子传导<sup>[22,23]</sup>,如电纳米复合水凝胶和导电聚合物水凝胶<sup>[24,25]</sup>;另一类是将离子导电材料<sup>[26,27]</sup>引入到水凝胶网络中制备离子导电水凝胶<sup>[28-30]</sup>。

#### 1.2.1.1 导电纳米复合水凝胶

为了提高水凝胶在柔性传感性能,众多学者选择将导电纳米填料等掺入水凝胶网络中。此方法可以通过接触电阻效应和隧道效应提高导电纳米水凝胶的检测灵敏度<sup>[31]</sup>。另一方面,可调节导电填料与水凝胶基体之间的相互作用,改善水凝胶的力学特性<sup>[32]</sup>。常用的导电纳米填料按种类可分为金属纳米材料、碳纳米材料和 MXene<sup>[33]</sup>。

Lin 等人<sup>[34]</sup>利用 Ag 在 PVA 基体分散性好的特点,选择将银纳米颗粒(Ag)引入到单宁酸(TA)修饰后的纤维素纳米晶体(CNC)中,利用 CNC 优异的分散性及其与亲水性聚合物的相容性,硼砂-银/单宁酸@纤维素(PB-Ag/TA@CNCs)水凝胶。

Li 等人<sup>[35]</sup>选择将还原氧化石墨烯、丙烯酰胺和 N-异丙基丙烯酰胺共价交联后浸泡于乙二醇-水混合物中,开发了一种新型的不含邻苯二酚粘附成分的自粘附导电有机水凝胶。该水凝胶表现出持久的保湿性(~30 D)、极端温度耐受性(-20~60 °C)、稳定的导电性、优异的拉伸性(~1700%)、高压缩应力(~5 MPa)和高应变敏感性(规范系数 3.12)。

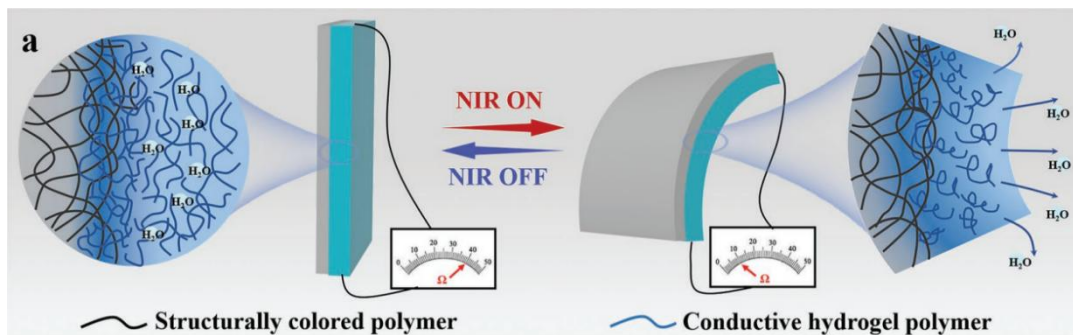


图 1-1 基于 K-MXene/PEDOT: PSS 制备的 PNIPAM 水凝胶柔性致动器<sup>[36]</sup>

Fig. 1-1 Somatically sensitive flexible actuator based on K-MXene / PEDOT: PSS integrated PNIPAM hydrogel<sup>[36]</sup>

近年来, MXene 材料越来越多得应用于离子导电材料中, Xue 等<sup>[36]</sup>通过将导电表面改性的 MXene (KMxene) /Poly (3,4-乙撑二氧噻吩) /聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT: PSS) 油墨与具有温度响应性的聚 (N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 水凝胶原位共聚, 设计合成了具有导电性的水凝胶。在该体系中, PNIPAM 基体提供了机械柔性, 而 K-MXene/PEDOT: PSS 油墨充当导电填料、机械增强剂和光热剂。测试表明, 该水凝胶表现出电导率 ( $11.76 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 应变敏感性 (GF 为 9.93), 较宽的操作应变范围 ( $\approx 560\%$  应变)。

#### 1.2.1.2 导电聚合物基复合水凝胶

常见的导电聚合物包括聚苯胺 (PANI)<sup>[37,38]</sup>、聚吡咯 (PPy)<sup>[39,40]</sup>、聚噻吩和聚氧乙烯/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS)<sup>[41,42]</sup>。聚合物基导电材料常被作为导电填料引入水凝胶网络, 用于可穿戴和植入式电子纺织品领域。

Wang 等人<sup>[43]</sup>开发了一种由聚丙烯酸 (PAA) 和植酸 (PA) 掺杂 PANI 组成的双重协同网络的柔性水凝胶传感器。由于导电 PANI 网络与 PAA 之间的物理缠结、氢键和离子相互作用, 所得水凝胶传感器表现出高的拉伸强度 ( $0.3 \text{ MPa}$ )、优异的断裂伸长率 ( $1160\%$ ) 和良好的抗疲劳性。相同的, Zhao 等人<sup>[44]</sup>将聚吡咯颗粒嵌入由铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ )、交联丙烯酸和壳聚糖聚合物组成的水凝胶中, 开发出一种具有高电导率 ( $2.61 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 和良好力学性能 (拉伸强度为  $628\%$ , 应力为  $0.33 \text{ MPa}$ , 弹性模量为  $0.146 \text{ MPa}$ , 韧性为  $1.14 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的导电水凝胶。

#### 1.2.1.3 离子导电水凝胶

水凝胶具有三维网状结构, 在水凝胶中引入金属离子<sup>[45,46]</sup>, 可以使水凝胶具

有稳定的导电。Zhang 等人<sup>[47]</sup>将纤维素直接溶解在含有  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的离子溶液中，然后与丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AAm)共聚物交联形成多重氢键，形成了 Ion-C-P 导电水凝胶。该水凝胶表现出优异的抗溶胀性能(88.03%)和压缩性能(24.11 MPa)。Cai 等人<sup>[48]</sup>将海藻糖和 LiCl 加入到 P(AM-co-AA) 聚合物网络中，制备了一种多功能离子导电水凝胶。LiCl 的共价氢键作用和水合能力显著提高了水凝胶的力学性能，在拉伸应变下达到最大断裂伸长率 4529%。LiCl 赋予水凝胶优异的离子导电性。测试发现，P(AM-co-AA)/海藻糖/LiCl 离子水凝胶对各种基质均表现出良好的自粘性。

为了进一步提高水凝胶的离子导电能力，Liu 等人<sup>[49]</sup>基于两性离子聚(离子液体)(PIL)，设计并合成了一种防冻水凝胶。该两性离子 PIL 水凝胶即使在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  也是如此依然显示出良好的拉伸性、自愈能力和电导率。测试表明这种两性离子 PIL 水凝胶，可以在一台设备中实现电容，电阻和摩擦电模式感应模式下保持工作。这些多模式传感器与机器人软夹持器的进一步应用提出了一种新的方法，用于开发具有多功能性和适应各种环境条件的复杂刺激性皮肤。

### 1.2.2 离子凝胶

与传统的离子水凝胶相比，离子凝胶显示出更宽的工作温度范围(从  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下至  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上)，解决了水蒸发伴随的柔性差的问题。因此，离子凝胶被认为是离子水凝胶的潜在替代品。根据离子凝胶的聚合物基质将其大致分为三类：碳链离子凝胶<sup>[50-52]</sup>、杂链离子凝胶<sup>[53-56]</sup>和元素有机离子凝胶<sup>[57-58]</sup>。

#### 1.2.2.1 基于碳链聚合物的离子凝胶

碳链聚合物主链完全由碳原子构成，属于最常见的一类聚合物。常见的碳链聚合物有聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺(PAAm)及其衍生物。由于其单体来源丰富、制备工艺简单，在离子凝胶研究领域引起了广泛的关注。

Yuan 等人<sup>[50]</sup>在 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([BMIm] TfO) 中通过原位光聚合制备了 PAA 离子凝胶。聚合反应可在 120 s 内完成，转化率约为 80%。这种光聚合方法显示出良好的聚合速度和聚合效率。由于体系内存在强氢键相互作用，所得离子凝胶表现出良好的可拉伸性(1200%)、优异的自粘合性能和高透明度(>90%)。这些优异的性能使 PAA 离子凝胶非常适合应变传感应用，提供快速响应时间、高灵敏度和低电滞，适用于监测各种

人体运动。Lei 等人<sup>[51]</sup>报道了一种在大变形过程中具有稳定导电性的高透明超拉伸导体。将两性离子单体 3-二甲基（甲基丙烯酰氧乙基）丙磺酸钠（DMAPS）作为氢键受体，丙烯酸单体上的羧基作为氢键供体。将两种单体共聚后，加入不同比例的[EMIm] ES 的 IL，制备了 PDMAPS-PAA 离子凝胶。PDMAPS 为[EMIm] ES 的 IL 提供了导电的两性离子纳米通道，离子凝胶在大变形和不同温度下都能保持稳定的导电性。动态氢键网络赋予了凝胶优异的可拉伸应变（>10000%）、拉伸强度（9 MPa）和自愈合能力。

低共熔溶剂（DES）具有与离子液体（IL）相似的物化性质。基于此，Wu 等人<sup>[52]</sup>探索了一种由 ChCl 和尿素组成的低共熔溶剂，制备了性能优异的 PEI/PAA/CMC PIGs。交联的 PAA 作为第一重交联网络，电正性的 PEI 和电负性的 PAA 形成动态交联的网络作为第二个网络，羧甲基纤维素（CMC）增强的填料网络作为第三个网络。所得离子凝胶具有优异的力学性能，其拉伸强度和应变分别有效控制在 0.15 MPa~7.9 MPa 和 232%~1161%。

#### 1.2.2.2 基于杂链聚合物的离子凝胶

杂链聚合物是指在其主链中除了碳原子外，还含有杂原子（N,O,S）的聚合物。杂链聚合物包括聚乙二醇（PEG）衍生物，聚氨酯（PU）衍生物和聚酰亚胺（PI）衍生物<sup>[53,54]</sup>。一些天然的杂链聚合物由于其低成本、生物降解性、可再生性和优异的生物相容性，也被用作离子凝胶的基质，如纤维素和壳聚糖。这些聚合物中杂原子的存在，促进了与 ILs/DESs 的相容性和动态分子间相互作用，使杂链 PIGs 具有高离子传导率和自愈合性能。

除了采用光聚合法制备外，Liu 等人<sup>[55]</sup>利用天然高分子细菌纤维素（BC）和环境友好的 IL 1-乙基-3-甲基咪唑双氰胺（[EMIm] DCA），通过改进的共溶剂挥发法制备了透明、柔性和坚固的 SNPIGs（细菌纤维素离子凝胶（BCIGs））。含 95 wt% [EMIm] DCA 的 BCIGs 显示出优异的拉伸强度（3.05 MPa）、机械拉伸性（40.99%）、良好的粘附性能和高离子电导率（ $2.88 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ）。

#### 1.3.2.3 基于单质有机聚合物的离子凝胶

元素有机聚合物主链不主要由碳原子构成，它们的主链由硅、硼、铝、氧、氮、磷或硫等元素组成，并其侧链中引入了有机基团。其中，硅橡胶具有优异的耐低温性、高温稳定性、弹性和无毒性等性能，广泛应用于单质有

机聚合物基体。

Lee 等人<sup>[56]</sup>利用半硅氧烷 (I-POSS) 开发了一种新型无机-有机杂化离子凝胶。通过乙烯基咪唑和三烯丙基胺之间的 Menshutkin 反应得到了可交联的离子型 POSS。随后通过与 LiTFSI 进行离子交换, 得到 TSFI-阴离子结构。所得离子型 POSS 凝胶 (I-POSS-G) 在所有温度下均表现出高的离子电导率, 并在用作锂离子电容器的聚合物电解质时表现出优异的循环使用性能, 库伦效率接近 99%。

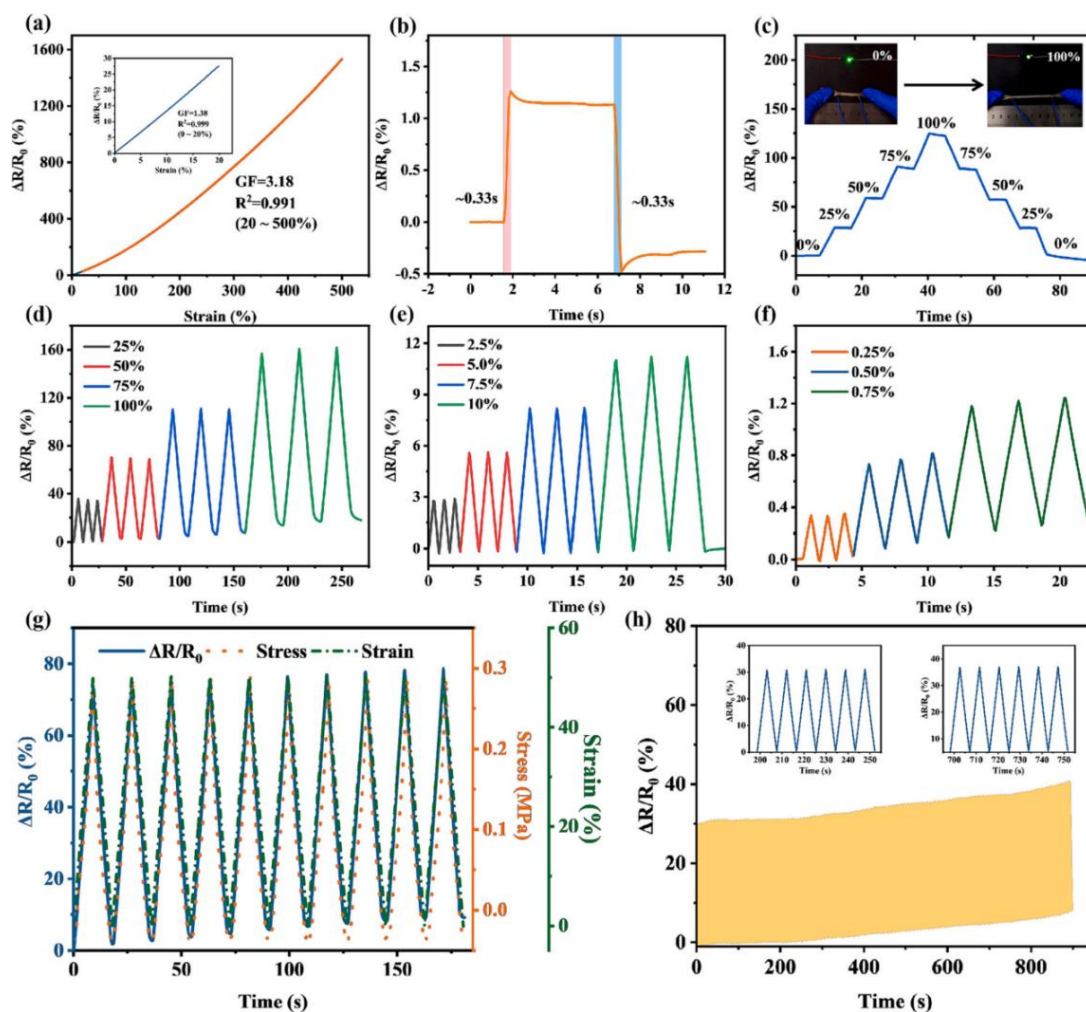
### 1.3 蛋白质基生物材料在柔性导电材料中的应用

导电凝胶作为柔性传感器的重要组成部分通常需要与人体直接接触, 这也为导电凝胶的生物相容性提出了新的要求。蛋白基生物材料具有生物相容性、生物降解性、可再生性、价格廉价性等优点在越来越多的领域受到关注。

#### 1.3.1 大豆蛋白

大豆蛋白作为资源丰富、品质优良、加工易得且廉价的植物基蛋白质, 具有十分广泛的应用前景。

Liu 等人<sup>[57]</sup>通过引入氧化葡聚糖 (一种天然多糖衍生物) 作为高分子交联剂来制备大豆蛋白水凝胶。水凝胶的压缩模量为 4.3 kPa, 在 87% 压缩时的断裂应力为 401 kPa。他们将大豆蛋白水凝胶应用于荧光成像, 光热疗法, 药物载体和抗菌剂等方面, 发现其均具有良好的实用性。

图 1-2 SPDCS 水凝胶柔性应变传感器的传感性能测试<sup>[58]</sup>Fig. 1-2 Sensing performance test of the SPDCS hydrogel flexible strain sensor<sup>[58]</sup>

Deng 等人<sup>[58]</sup>利用生物矿化和盐析的协同效应的策略制备高强度和韧性导电水凝胶。将制得的水凝胶组装成应变传感器后发现其具有良好的灵敏度( $GF=3.18$ , 应变范围为 20%~500%), 可用于准确检测人体的各种运动, 如图 1-2 所示。

### 1.3.2 明胶及胶原蛋白

明胶 (gelatin) 是一种动物基蛋白质, 一般以胶原质为原料, 采用部分水解 (A 型), 或者部分减法水解 (B 型) 制得。明胶是胶原的水解产物, 是一种分子质量大, 且多呈分散性的蛋白质。

Zhang 等人<sup>[59]</sup>报告了一种具有皮肤温度触发的粘附、低温触发的脱离明胶/聚丙烯酰胺双网络离子导电水凝胶。水凝胶具有优异的拉伸性、可压缩性和导电性。通过水凝胶组装的应变传感器可以实现对人体运动、吞水等行为的感知。由水凝胶组装的热电发电机在 10 时塞贝克系数为  $10.4 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

Aguzin 等人<sup>[60]</sup>制备了一种全生物基离子凝胶。所制备得到的离子凝胶的形态基于由明胶的胺与多酚单元的反应产生的化学键以及单宁酸和明胶之间的物理相互作用形成的双重聚合物网络系统, 所得离子凝胶具有柔韧性和弹性, 杨氏模量在 11.3~28.9 kPa 之间, 电导率为 0.3~1.5 S·m<sup>-1</sup>。

胶原蛋白是以明胶为原料提纯制得。Neuman 等人<sup>[61]</sup>将离子液体丙烯酸胆碱加入改性胶原蛋白聚合物的主链中, 通过此方法可将电导率提高 5 倍, 且保持良好的透光率。随后他们将所制得的导电水凝胶用于背根神经节的封装和生长, 证明了所制备的 Gel-Amin 体系具有神经工程应用的潜力。

### 1.3.3 酪蛋白

酪蛋白属于磷蛋白类复合蛋白质。酪蛋白通常以胶束的形式存在, 磷的存在使得这种胶束这种酪蛋白复合体更加稳定。

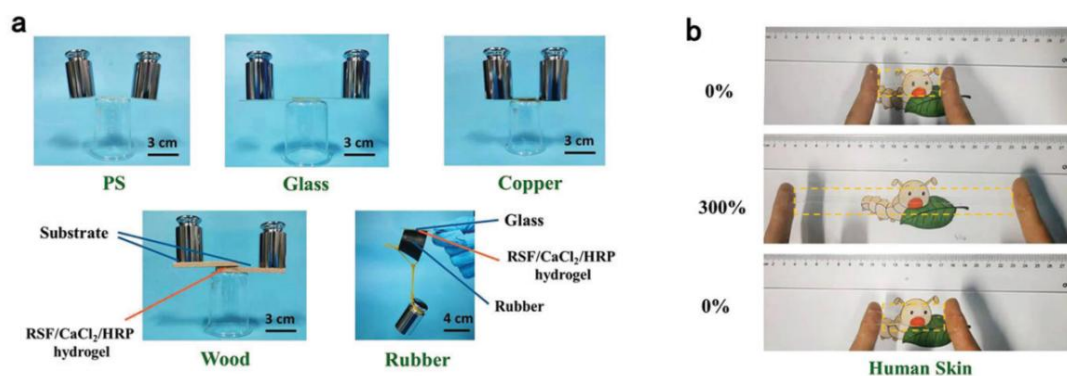
Xu 等人<sup>[62]</sup>将牛乳中的酪蛋白钠盐(酪蛋白钠, SC)和聚多巴胺成功地引入了聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶体系中, 从而制备了坚韧且具有粘性的 SC-PDA 水凝胶。水凝胶表现出出色的粘附性的同时具有出色的拉伸能力、抗疲劳性和快速的自愈能力。

Guan 等人<sup>[63]</sup>将酪蛋白和 LiCl 已成功地引入聚丙烯酰胺水凝胶中, 制备出坚韧且具有粘性的 PAAm/酪蛋白水凝胶, PAAm/酪蛋白水凝胶显示出高电导率(7.53 S·m<sup>-1</sup>)和抗冻性(-21 °C)。PAAm/酪蛋白水凝胶作为一种灵活的可穿戴应变传感器, 对大规模的人体运动(例如关节弯曲)和微小的生理信号(例如说话)均表现出良好的灵敏性。

### 1.3.4 丝素蛋白

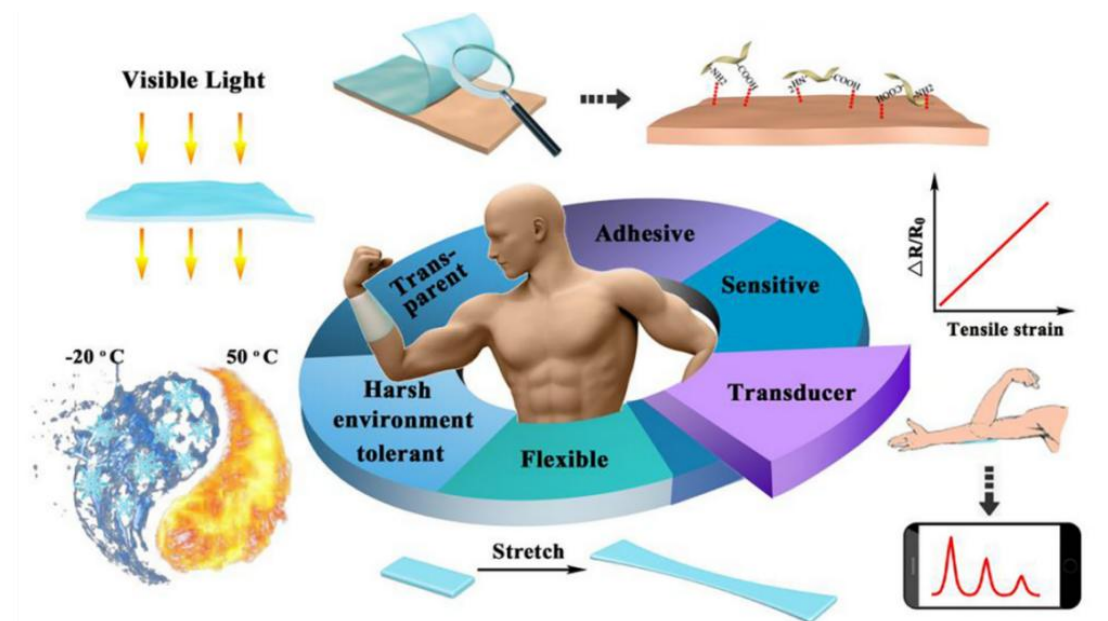
丝素蛋白是蚕丝蛋白质的主要组成部分, 约占蚕丝总质量的 70%以上。丝素蛋白是一种天然纤维状蛋白质, 在紫外光、微生物和生物酶的作用下可自然降解, 其良好的生物相容性和降解性使其在人体运动检测领域受到重视。

Wang 等人<sup>[64]</sup>通过两步紫外聚合方法制备(水解丝素蛋白(HSF)/聚丙烯酰胺(PAM)/聚丙烯酸(PAA)/聚磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯(PSBMA)复合水凝胶。hSF8%/PAM/PAA/PSBMA2%具有优异的拉伸强度(1.49±0.07 MPa)和压缩模量(99%应变时为 21.47±1.07 MPa)。该水凝胶可用作柔性应变传感器来监测人体关节活动, 表现了 SF 基导电水凝胶在柔性应变传感器中的显示出良好的潜在应用。

图 1-3 RSF/CaCl<sub>2</sub>/HRP 水凝胶的粘附性能<sup>[65]</sup>Fig. 1-3 Adhesion properties of RSF / CaCl<sub>2</sub> / HRP hydrogels<sup>[65]</sup>

如图 1-3 所示, Zhao 等人<sup>[65]</sup>为提高水凝胶粘附性, 选择通过将再生丝素蛋白 (RSF) 水溶液与辣根过氧化物酶 (HRP) 交联并通过大量 CaCl<sub>2</sub> 保持水分的方式制备了一种基于导电水凝胶。RSF/CaCl<sub>2</sub>/HRP 水凝胶在不同基材上具有良好的自粘性能, RSF/CaCl<sub>2</sub>/HRP 水凝胶同时具有应变和温度传感能力。所制备的新型丝素基导电水凝胶在软电子设备中具有良好的应用潜力。

### 1.3.5 角蛋白

图 1-7 HK-L-PAAm 水凝胶传感器的性能<sup>[66]</sup>Figure 1-7 Performance of the HK-L-PAAm hydrogel sensor<sup>[66]</sup>

角蛋白是以废弃毛发、羊毛、角、羽毛为原料的低成本、高生物相容性的蛋白质材料。Gao 等人<sup>[66]</sup>提出了一种简单有效的策略来制造“多合一”水解角蛋白修饰的聚丙烯酰胺复合水凝胶传感器。测试表明, 水解角蛋白赋予水凝胶较低的模

量和超伸性，可最大程度地减少与穿着有关的张力和不适感。另一方面，此方法也提供了良好的皮肤附着力，保证了传感器使用过程中实现精确检测，获制备的传感器不仅可以检测人的运动，呼吸模式和声带振动，而且可以识别笔迹和面部表情。这所这项作为下一代皮肤状电子设备的设计提供了新的亮点。

目前关于柔性导体的研究热度依然较高，将具有生物相容性、环境友好性的废弃蛋白质利用于柔性导体的开发更有利于其高值化利用，而目前此类研究依然较少，不利于“绿色化学”号召及蛋白质废弃物的回收。

## 1.4 羽毛高值化综合利用研究

### 1.4.1 羽毛作为增强体

羽毛纤维属于天然纤维化蛋白，其高结晶度和高取向性赋予了羽毛良好的刚性。基于此，Dieckmann 等人<sup>[67]</sup>将羽毛纤维、棉纤维和聚乙烯/聚丙烯双组分纤维采用气流成网方法制成 20 mm 厚的无纺布预成型件，然后采用热压工艺生产具有更高密度和改进性能的材料，为废羽毛提供新的开发利用途径。

随着环保意识的逐渐增强，全生物基材料的研究热度一直居高不下。Victoria 等人<sup>[68]</sup>通过利用（纳米）纤维素纤维，即木浆和纳米纤维素作为粘合剂来实现将整个家禽羽毛废料加工为非织造全羽毛预制件，相邻（纳米）纤维素纤维之间的角化将整个家禽羽毛束缚并保持在一起，从而生产出坚硬而结实的非织造全羽毛预制件。另外此项研究还制备出了 23%和 47%重量的非织造全羽毛预成型坯的羽毛-明胶复合材料，研究表明所得复合材料的拉伸模量和强度分别高达 2.1 GPa 和 18 MPa。此项研究所生产的非织造全羽毛预成型件以及它们的羽毛-明胶复合材料循环生物经济的概念，有利于废旧羽毛的回收再利用。

直接将羽毛作为原料可兼顾了制备工艺便捷和制造成本较低的优点，但随着功能化材料的逐渐热度升高，也为羽毛的高值化应用提出了更高的要求。

### 1.4.2 羽毛应用于蛋白质提取

为了进一步拓展羽毛的应用领域，提高羽毛基产品的经济价值，早期的禽类羽毛及羽毛绒制备的回收再利用偏向于蛋白粉的制备。从经济成本和环境友好的角度来看，无论是羽毛粉的制备和羽毛蛋白的提取均有利于增加该副产品的价值。在天然可生物降解聚合物中，天然蛋白质再生材料因其生物相容性和生物降解性促进了生物材料领域在生物医学、制药、化学和工程领域的应用。目前最主要

的禽类羽毛蛋白提取方法为生物酶解法<sup>[69]</sup>、物理蒸汽爆破法<sup>[70]</sup>、化学法<sup>[71]</sup>和离子液体法等<sup>[72,73]</sup>。

角蛋白酶在角蛋白水解中的独特作用引起了人们对羽毛废物回收的巨大兴趣。Da Cunha 等人<sup>[74]</sup>使用芽孢杆菌属作为蛋白水解酶水解羽毛粉并评估水解产物不同部分的抗氧化能力。Ji 等人<sup>[75]</sup>通过将底物结合域融合到酶中来提高角蛋白酶羽毛水解效率，为酶解法在羽毛水解效率的提高提供了新思路。

蒸汽爆破法是一种常用的、相对环保的回收废弃禽类羽毛的方法。Qin 等人<sup>[70]</sup>采用了蒸汽爆破（ICSE）在 3 h 内将 90%以上的鸡毛粉（CFP）通过角质分解降解为可溶性肽，90%蛋白肽的分子均小于 3 kDa，随后在研究中发现分子均小于 3 kDa 的蛋白肽表现出最高的抗菌性。此方法在提供一种高效物理制备羽毛蛋白肽方法的同时也促进了羽毛废料回收再利用，但是此方法需要在 1.5 MPa 环境下进行，对操作工艺有一定要求。

除此之外，Ziero 等人<sup>[71]</sup>采用亚临界水水解法（SWH）水解家禽羽毛并回收氨基酸。实验表明最高水解温度可得到高浓度的缬氨酸、蛋氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和赖氨酸。另一方面，在较低温度下更有利于获得苏氨酸、组氨酸和精氨酸。

离子液体的强溶解力也为羽毛蛋白质的提取提供了新思路。Ding 等人<sup>[72]</sup>采用超声波-离子液体耦合过程水解羽毛角蛋白方法，最后得出最优产率为 83.1%，与以前的方法相比这种新方法，反应时间更短，回收率更高。此方法虽获得更高的羽毛角蛋白产率，但是离子液体毒性大、成本高的问题依然限制了此方法应用。

低共熔溶剂（DES）作为一种化学性质和物理性质和离子液体（IL）相似的非水溶剂，具有成本更低、毒性低、制备工艺简单的天然属性。Zhang 等人<sup>[73]</sup>采用由氯化胆碱（ChCl）和草酸（OA）制备的低共熔溶剂，随后将 DES 和去离子水混合组成溶剂并溶解禽类羽毛，随后研究发现，当溶解温度为 80℃时家禽羽毛的溶解率达到 90%以上，总角蛋白提取率接近 30%。

#### 1.4.3 羽毛应用于纤维的制备

随着羽毛基蛋白质制备技术的不断推陈出新，也促进了纺织领域中关于蛋白质纤维和蛋白质改性纤维的研究。根据产品可分为两类：纤维长丝和纤

维膜。

#### 1.4.3.1 羽毛应用于纤维长丝的制备

随着纺织技术不断升级,相较于传统技术,新兴的纤维长丝更倾向于将新型功能改性方法与传统纺丝工艺结合。

早在 2009 年, Evazynajad 等人<sup>[76]</sup>就探索将火鸡羽毛纤维用于纺织纤维的加工,此研究将火鸡羽毛纤维和尼龙混合,采用纱线纺纱机制得火鸡羽毛纤维含量可达 30%的纱线,但研究也同样发现随着火鸡羽毛纤维百分比的增加,虽纱线模量增加,纱线的强度和断裂伸长率也相应降低。

Gong 等人<sup>[77]</sup>将羽毛角蛋白和海藻酸钠结合,通过离心纺丝方法制造了海藻酸钠/羽毛角蛋白-g-烯丙氧基聚乙二醇(SA/FK-g-APEG)复合相变纤维,研究表明离心纺丝复合纤维的性能受凝固浴温度和转速影响较大,在凝固浴温度 70℃时,纤维表面出现大量明显的裂纹,而复合纤维的断裂强度随着转速的增加先上升后下降,在转速为 500 r/min 时达到最大值,最终综合研究表明凝固浴温度为 40℃、转速为 500 r/min 时力学性能测试最优。

朱丹等人<sup>[78]</sup>采用赛络集聚纱的方法开发并研究棉/羽毛蛋白纤维纺纱工艺。此项研究按 70%羽毛蛋白纤维、30%棉纤维的比例投料,终制备出符合使用要求的羽毛蛋白纤维赛络集聚混纺纱。此研究也为羽毛蛋白纤维开发提供了研究基础。

#### 1.4.3.2 羽毛应用于纤维膜的制备

得益于纤维膜的制备工艺,纤维膜相较于传统的膜结构具有更高比表面,这为其纳米、微米级功能化改性提供了更多可行性。

Ding 等人<sup>[79]</sup>采用静电纺丝和柠檬酸(CA)气相改性的方法成功制备了废羽毛角蛋白(FK)基纳米纤维,其中 FK、聚乙烯醇、聚环氧乙烷为原料,CA 蒸气为交联剂。此方法为废旧羽毛的高值化应用提供了一种新的方法。He 等人<sup>[80]</sup>通过电纺丝工艺制备了 AgNPs 包埋的羽毛角蛋白/聚乙烯醇/聚环氧乙烷复合纳米纤维并研究电纺纤维膜的形态,结晶度,热稳定性,拉伸性能和抗菌活性。研究表明随着 AgNPs 含量的增加,复合纳米纤维的平均直径逐渐减小,而热稳定性和抗菌活性逐渐提高。这项工作有利于拓宽羽毛基蛋白质材料的纳米纤维在生物材料领域的应用。

除此之外, Yang 等人<sup>[81]</sup>采用热空气法、纯氧法和紫外光照射法三种低成本的环保方法制备了电纺角蛋白/聚环氧乙烷 (PEO) 纳米纤维膜。此项研究也为耐水性角蛋白/PEO 纳米纤维膜在组织工程和生物医学应用打下基础。

#### 1.4.4 羽毛应用于浆料的制备

随着生物质基纺织浆料被不断开发, 部分学者原则以提纯后的羽毛蛋白为原料, 制备新型高性能环保生物基蛋白浆料, 为废弃羽毛绒高值化利用提供了新选择。

李伟等人<sup>[82]</sup>基于废旧羽毛绒, 提取出羽毛绒蛋白, 利用羽绒蛋白上的巯基与过硫酸铵构建氧化还原体系, 采用两步法制备了两亲性接枝蛋白生物基浆料 (PAA-g-FP-g-PMA, PSAS-g-FP-g-PMMA)。通过与一步法所制备两亲性接枝蛋白浆料[FP-g-P(AA-co-MA), FP-g-P(SAS-co-MMA)]作对比, 采用两步法所制备的PAA-g-FP-g-PMA、PSAS-g-FP-g-PMMA更好的发挥了接枝支链的作用。它们在pH值中性、温度60℃水中可以完全溶解, 均具有极好的水溶性, 同时对聚乳酸纤维具有非常好的低温粘附性能, 如表1-1所示。PAA-g-FP-g-PMA产品对聚乳酸细纱浆纱后, 增强率为21.42%, 减伸率为17.2%, 耐磨性提高百分率为348.2%, 毛羽降低率为86.28%, 具有良好的性能。

表 1-1 两步接枝聚合对蛋白与 PLA 纤维 60℃ 下粘附性能的影响

Table 1-1 Effect of two-step graft polymerization on the adhesion properties of protein under 60 C of PLA fibers

| 聚合方法 | 蛋白样品               | 水溶性  | 粘合强度 (N/Ktex) |
|------|--------------------|------|---------------|
| 一步法  | 羽毛蛋白               | 完全水溶 | 62.7          |
|      | FP-g-P(AA-co-MA)   | 完全水溶 | 65.8          |
|      | FP-g-P(SAS-co-MMA) | 完全水溶 | 67.5          |
| 两步法  | PAA-g-FP-g-PMA     | 完全水溶 | 74.2          |
|      |                    | 完全水溶 | 80.2          |
|      |                    | 完全水溶 | 81.0          |
| 两步法  | PSAS-g-FP-g-PMMA   | 完全水溶 | 76.3          |
|      |                    | 完全水溶 | 81.9          |
|      |                    | 完全水溶 | 83.1          |

现有技术利用蛋白与2-溴代异丁酰溴制备含溴大分子引发剂存在的工艺复杂、反应体系不能含有水分、需要氮气保护、要用大量的溶剂作为介质、反应的初始阶段要用冰水浴等问题。基于此, 李伟等人<sup>[83]</sup>基于废旧羽毛绒, 提取出羽毛绒蛋白, 利用醚化改性技术将二溴丁二酸酯官能团连接到蛋白分

子链上, 并作为大分子引发剂引发其分别与衣康酸、丙烯酸乙酯的接枝聚合, 制备出同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的羽毛蛋白生物基浆料。在蛋白大分子引发剂上取代基引入量一样情况下, 此方法提供的蛋白大分子引发剂相较于现有技术(2-溴代异丁酰溴作为含溴试剂)含有2倍的溴含量, 为下一步与单体反应时提供2倍的反应活性点。

为克服淀粉的低温性能缺陷, 将废弃羽毛绒变废为宝并实现其低温上浆的高值化利用, 李伟等人<sup>[84]</sup>通过制备改性淀粉(磺基醚化-己酸酯淀粉)、羽毛蛋白接枝共聚物(羽毛蛋白-丙烯酸-丙烯酸甲酯三元共聚物), 将羽毛蛋白接枝共聚物溶解、改性淀粉糊化成浆液, 羽毛蛋白接枝共聚物水溶液加入到改性淀粉浆液中, 充分反应后制得复合浆料。改性淀粉以及羽毛蛋白接枝共聚物浆料分子链的极性基团可与聚乳酸分子链上的酯基发生氢键作用和产生范德华力。表面张力及粘合力如表1-2所示。

表1-2 复合浆料对聚乳酸纱的60℃低温粘附性能及其表面张力

Table 1-2 60℃ low temperature adhesion properties of composite paste to polylactic acid yarn and its surface tension

|       | 复合浆料中羽毛蛋白接枝共聚物占主浆料的质量比(%) | 表面张力<br>(mN/m) | 粘附力   |        |
|-------|---------------------------|----------------|-------|--------|
|       |                           |                | F (N) | CV (%) |
| 原淀粉   | 0                         | 67.6           | 40.6  | 4.4    |
| 改性淀粉  | 0                         | 63.7           | 43.2  | 2.9    |
| 复合浆料1 | 2.5                       | 47.8           | 46.4  | 2.2    |
| 复合浆料2 | 5.0                       | 46.1           | 49.0  | 3.4    |
| 复合浆料3 | 7.5                       | 42.8           | 51.0  | 3.2    |
| 复合浆料4 | 10.0                      | 40.6           | 50.4  | 2.7    |

#### 1.4.5 羽绒基保暖/吸音材料的制备

朵绒为羽绒纤维的一种, 具有优良的柔软、蓬松和保温性能<sup>[85]</sup>, 这也进一步促进了以羽毛为原料的生物基保暖、吸音材料的开发。Singh等人<sup>[86]</sup>通过热解羽毛纤维制得杂原子掺杂碳, 研究表明多孔的3D体系结构可以对电磁波产生多次反射和散射, 证明了其在微波吸收方面具有应用潜力。

邢剑等人<sup>[87]</sup>以废旧羽毛绒、吸附功能羽绒为原料, 利用湿法成网技术, 将羽绒纤维与ES纤维或PLA三维卷曲中空纤维充分混合形成絮片, 随后采用戊二醛或谷氨酰胺转氨酶交联羽绒纤维。热熔ES纤维或PLA纤维对羽绒纤维进行物理粘结, 赋予了羽绒絮片高结构稳定性及高孔隙率, 从而制备出具有

自主知识产权的废旧羽绒保暖吸音材料，其保暖率达70%以上，低频、高频阶吸声系数分别达0.25、0.50以上。

## 1.5 研究内容及创新点

### 1.5.1 研究内容与技术路线图

#### 1.5.1.1 研究内容

羽绒作为禽类表皮细胞的角质化产物，属于典型的农副产品。由于缺乏良好的回收利用技术，全球每年都会有大量的羽绒被丢弃，这不仅造成了环境污染还导致蛋白质资源的浪费。因此羽绒及其衍生蛋白质的回收再利用引起越来越多的关注。近年来，DES作为一种绿色溶剂被应用于羽绒的溶解及角蛋白的提取，但是目前相关研究依然局限于蛋白质的回收，且高复杂性和低性价比使其高值化应用受到极大限制。因此，本论文针对废旧羽绒的高值化利用开发了系列可聚合低共熔溶剂用于新型离子凝胶纤维的制备及性能研究。

##### （1）羽毛微纤增强离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究

以废旧羽绒为原料，设计了氯化钙-氯化胆碱-丙烯酸基的可聚合低共熔溶剂体系（ $\text{CaCl}_2$ -PDES），通过绿色高效的一锅法策略制备了羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维，并研究了所制备的羽毛微纤增强离子导电凝胶纤维的多项性能。

##### （2）羽毛多肽离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究

以废旧羽绒为原料制备羽毛多肽（FP），采用氯化胆碱-丙烯酸基的可聚合低共熔溶剂体系（AA-ChCl PDES）溶解FP，通过一锅法策略制备了PAC-FP纤维，随后研究了离子导电凝胶纤维的多项性能。

##### （3）微流控技术制备羽毛蛋白肽离子凝胶弹性纤维及性能研究

基于微流控纺丝技术，以甲基丙烯酸（MAA）/氯化胆碱（ChCl）型的可聚合低共熔溶剂（PDES）为单体和溶剂，以水解羽毛蛋白肽（HFP）为增强体，通过紫外光引发原位聚合，实现PMAC-HFP导电凝胶纤维的高效、可控和连续化制备，随后研究了离子导电凝胶纤维的多项性能。

#### 1.5.1.2 技术路线图

本论文的研究技术路线图如图 1-4 所示。

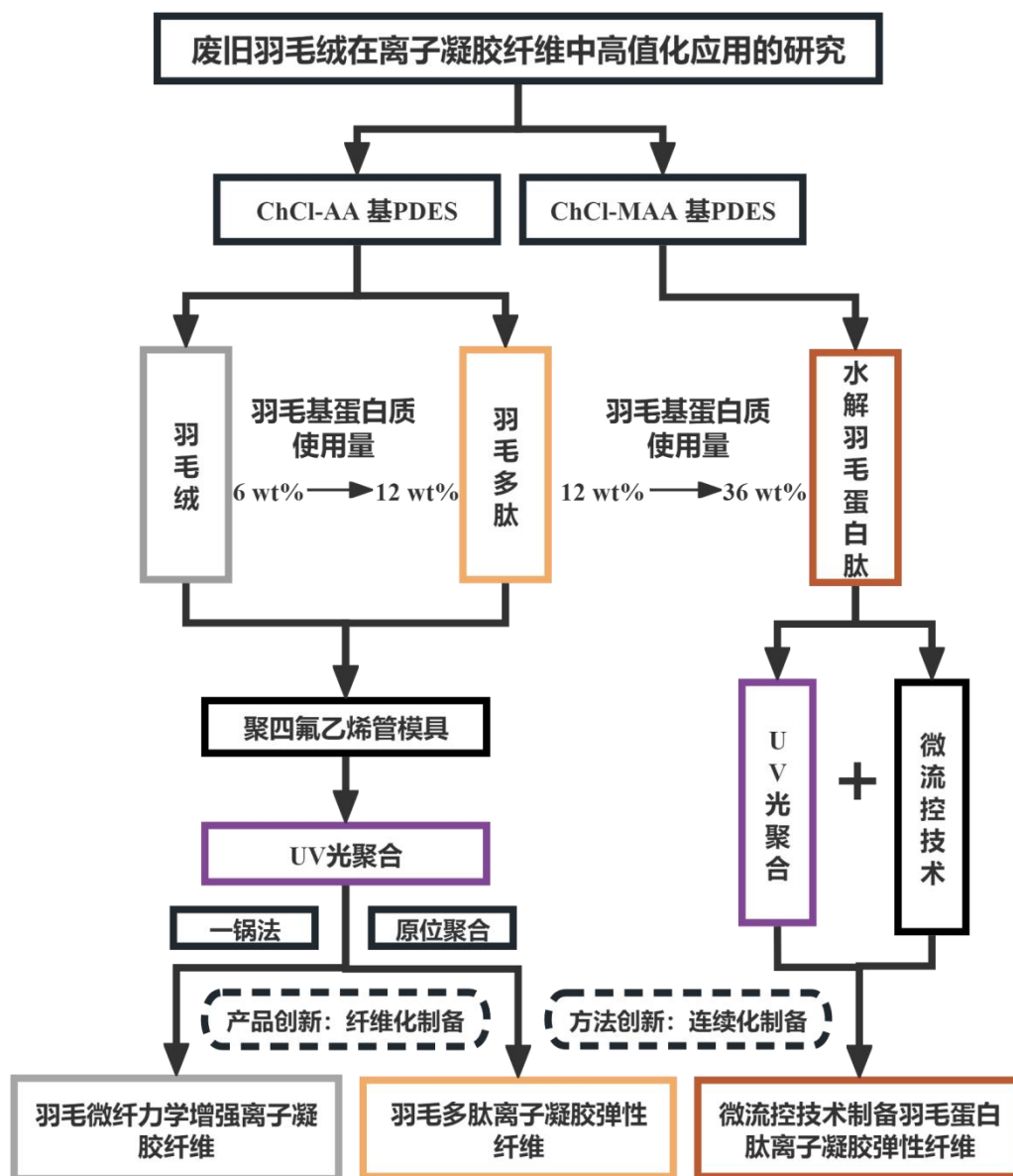


图 1-4 技术路线图

Fig. 1-4 Technology road mapping

### 1.5.2 创新点

(1) 产品创新：本课题采用废旧羽毛及其衍生蛋白质为生物质原料，以具备可聚合性的 ChCl-MAA 和 ChCl-AA PDES 为溶剂，采用 UV 光引发原位聚合法制备低共熔溶剂羽毛绒基离子凝胶纤维。

(2) 方法创新：将 UV 光引发原位聚合法与微流控纺丝法结合，开发出一种快速、高效的羽毛基 PDES 离子凝胶纤维制备方法，为羽毛及其衍生蛋白质 PDES 离子凝胶纤维的连续化制备技术的开发提供了新策略。

## 第 2 章 羽毛微纤增强离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究

### 2.1 引言

随着可穿戴电子产品的飞速发展,柔性可拉伸导电弹性纤维受到科研工作者越来越多的关注<sup>[5-7]</sup>。传统导电弹性纤维通常是直接在弹性纤维表面进行导电改性处理获得,但刚性导电层的存在不利于导电弹性纤维的拉伸率。水凝胶基导电纤维因其良好的电导率、力学性能和透明度的优势而被广泛的研究,但在长时间工作下依然存在稳定性差的问题。因此,开发出一种具有良好环境稳定性、导电性的弹性纤维成了可穿戴电子智能纺织品领域研究的重点。

为了实现绿色化学、“碳达峰、碳中和”的目标,可穿戴纺织品领域的学者们逐渐将目光放在富含各类氨基酸的蛋白质基材料上<sup>[88]</sup>。蛋白质基材料不仅富含大量氨基(-NH<sub>2</sub>)、羟基(-OH),而且蛋白质材料更易于人体兼容,因此在可穿戴纺织品的研究中具有天生优势。Quan 等<sup>[89]</sup>利用了苯二酚中富含羟基的特点,将其与柔性聚丙烯酸(PAA)网络复合,成功制备了双网络(DN)低共熔溶剂凝胶。RF 的加入显着改善了 PAA 凝胶的粘附性和力学性能,但此设计方案的环境友好性、高倍拉伸性以及制备成本问题仍需要解决。

为此本研究以废弃羽毛绒为原料,设计了氯化钙-氯化胆碱-丙烯酸基的可聚合低共熔溶剂体系(CaCl<sub>2</sub>-PDES),通过绿色高效的一锅法策略制备了羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维,并研究了所制备的羽毛微纤改性离子导电凝胶纤维的传感性能。该项工作有效解决了废弃生物质羽毛绒的高值化再利用问题,同时为生物质弹性导电纤维的绿色制备提供了新的研究思路。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验试剂

实验试剂由表 2-1 列出。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experimental reagents

| 名称                         | 规格        | 生产厂家            |
|----------------------------|-----------|-----------------|
| 氯化胆碱 (ChCl)                | 98%       | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 丙烯酸 (AA)                   | >98%      | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 羽绒绒丝                       |           | 东隆家纺股份有限公司      |
| 聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA)          | 平均分子量~200 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 2-羟基-4'- (2-羟乙氧基) -2-甲基苯丙酮 | 98%       | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 氯化钙 (CaCl <sub>2</sub> )   | 96%       | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

### 2.2.2 实验仪器

实验仪器由表 4-2 列出。

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instrument

| 设备名称         | 型号           | 生产厂家         |
|--------------|--------------|--------------|
| 集热式恒温加热磁力搅拌器 | DF-101S 型    | 巩义市予华仪器有限公司  |
| 电子天平         | CP-214 型     | 上海市奥豪斯仪器有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱    | DHG-0953A 型  | 上海索谱仪器有限公司   |
| 体视显微镜        | JSZ6S        | 江南永新光学有限公司   |
| 大功率 LED 紫光灯  | 300W         | 深圳市成建达光电商行   |
| 扫描电子显微镜/能谱仪  | S-4800       | 日本日立公司       |
| 万用拉伸试验仪      | PT-1198GTD-C | 东莞市宝大仪器有限公司  |
| 数字式万用表及数据采集器 | DAQ6510      | 吉时利吉时利仪器公司   |

### 2.2.3 实验过程

#### 2.2.3.1 CaCl<sub>2</sub>-PDES 的制备

将氯化胆碱于 65℃真空烘箱中烘干 2 h。按摩尔比为 1:2 称取氯化胆碱和丙烯酸,置于密封的反应瓶中,在氮气保护下 90℃水浴锅中持续搅拌 3 h,制得 PDES。在 PDES 中加入 40 wt%的 CaCl<sub>2</sub> 水溶液,制备 CaCl<sub>2</sub> 含量占 PDES 质量的 0 wt%、1 wt%、2 wt%、4 wt%、8 wt%、16 wt%的 CaCl<sub>2</sub>-PDES。

#### 2.2.3.2 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的制备

将废旧羽绒绒清洗、破碎后,按羽绒绒与 PDES 质量比为 3:47 分批次加入 CaCl<sub>2</sub>-PDES 中,在不同溶解温度下氮气保护加热搅拌 36 h,降至室温;将光引发剂 2959、PEGDA (光引发剂 2959 添加量为相对丙烯酸的摩尔量的 0.1 mol%, PEGDA 添加量为相对丙烯酸的摩尔量的 0.3 mol%)加入其中,室温搅拌均匀后,

将混合液注射入直径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯中空微管中，随后将含有混合液的聚四氟乙烯微管暴露于 365 nm 紫外灯下光聚合 10 min。

## 2.2.4 表征与测试方法

### 2.2.4.1 形貌分析

采用扫描电子显微镜（SEM，Nova NanoSEM 450，美国 FEI 公司）在加速电压 0.5~30 kV 下观察凝胶纤维的表面形貌。

### 2.2.4.2 红外光谱

利用傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪（美国 Therom Nicolet 公司）对样品的化学基团进行分析。

### 2.2.4.3 力学性能

将纤维从聚四氟乙烯管中取出后，于  $65\pm3\%$  环境湿度下平衡 24 h，使用 PT-1198 GTD-C 拉伸试验机测试离子凝胶纤维的力学性能。夹距设置为 10 mm，拉伸速度为 100 mm/min。

### 2.2.4.4 传感性能

设置不同拉伸速度和伸长率，采用 PT-1198 GTD-C 拉伸试验仪对离子凝胶纤维进行拉伸；拉伸期间，配合吉时利 DAQ 6510 数字式万用表及数据采集器收集电信号数据。

应变传感器的应变系数（GF）是测量应变传感器灵敏度的重要指标之一。GF 可以通过公式（2-1）进行计算：

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2-1)$$

式中： $\Delta R$  为电阻变化量， $R_0$  为离子凝胶无应变的初始状态下电阻值，单位 $\Omega$ ； $\varepsilon$  为拉伸应变，单位%。

### 2.2.4.5 稳定性测试

采用 DTG-60H 型热重分析仪在氮气保护下（20 mL/min）对离子凝胶纤维的热稳定性进行分析，升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试范围为  $25\sim 600^\circ\text{C}$ 。

### 2.2.4.6 自修复性能测试

用锋利的手术刀在凝胶表面切出裂痕，然后将其置于环境湿度为  $60\pm3\%$  的环境自修复，期间采用体视显微镜观察凝胶裂纹的愈合情况。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维的设计及制备

为解决传统 PDES 基导电材料面临的力学性能及绿色制造工艺差等问题，本研究以氢键供体丙烯酸、氢键受体氯化胆碱和羽毛溶解促进剂氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )<sup>[90,91]</sup>为原料，设计一种新型的可聚合低共熔溶剂体系( $\text{CaCl}_2$ -PDES)。利用其对羽毛绒具有可控溶解、剥离作用及可聚合的特性，基于原位溶解、原位光聚合及羽毛微纤力学增强等策略，绿色高效一锅法制备了羽毛微纤增强的导电弹性纤维。羽毛绒溶解后蛋白分子链中含有丰富 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}$ ，可以与 PAA 的 $-\text{COOH}$ 形成氢键，未溶解羽毛短纤分散存在于纤维基体中，形成增强结构。除此之外，促溶剂  $\text{CaCl}_2$  中的钙离子可与氨基或羧基产生螯合作用，共同提高  $\text{CaCl}_2$ -PDES 纤维力学性能。制备过程如图 2-1 所示。

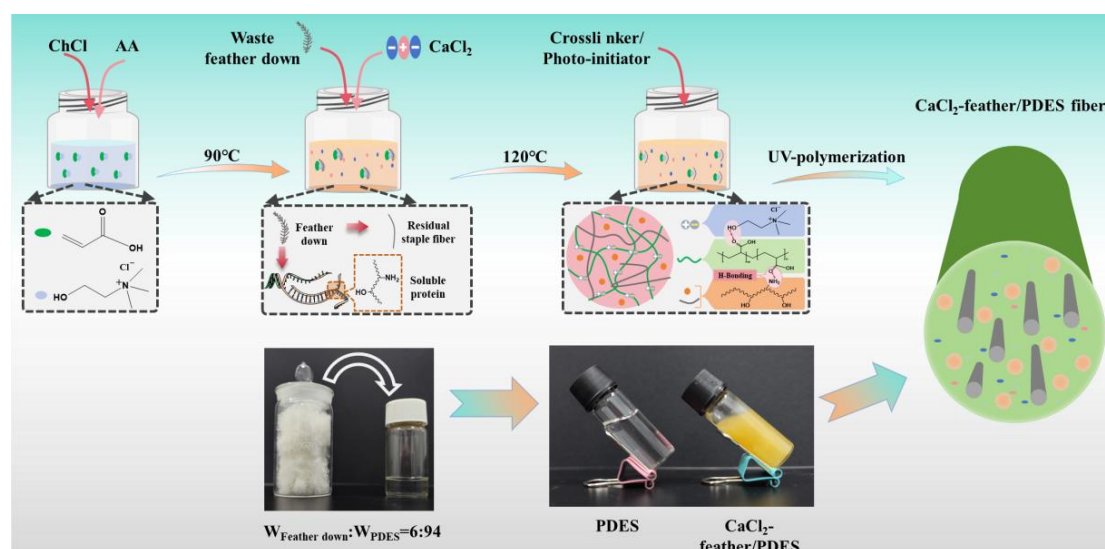


图 2-1  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维制备示意图

Fig. 2-1  $\text{CaCl}_2$ -Schematic representation of the feather / PDES fiber preparation

羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维制备的主要影响因素为：羽毛绒加入量、 $\text{CaCl}_2$  使用量、羽毛绒可控溶解温度。为了提高废旧羽毛绒综合利用率，废弃羽毛绒使用量越高越好，但当废弃羽毛绒使用量超过 6 wt% 时，纺丝液粘度高，难以成型。因此，废弃羽毛绒合适使用量为 6 wt%。

图 2-2 为不同  $\text{CaCl}_2$  含量时超景深显微镜图及羽毛短纤的直径分布图。当  $\text{CaCl}_2$  含量为 0 wt% 时，羽毛短纤尺寸集中分布于 2~11  $\mu\text{m}$  区间；随着  $\text{CaCl}_2$  含量的增加，羽毛短纤直径降低，当  $\text{CaCl}_2$  含量达到 16 wt% 时羽毛短纤尺寸

集中分布在 2~5  $\mu\text{m}$ 。羽毛短纤直径出现这种变化的原因为氯化钙含量的增加有效促进了羽毛短纤的溶胀。羽毛溶胀至一定程度后，羽毛纤维中非交联部分进一步溶解，最终羽毛短纤直径在 2~5  $\mu\text{m}$  区间。

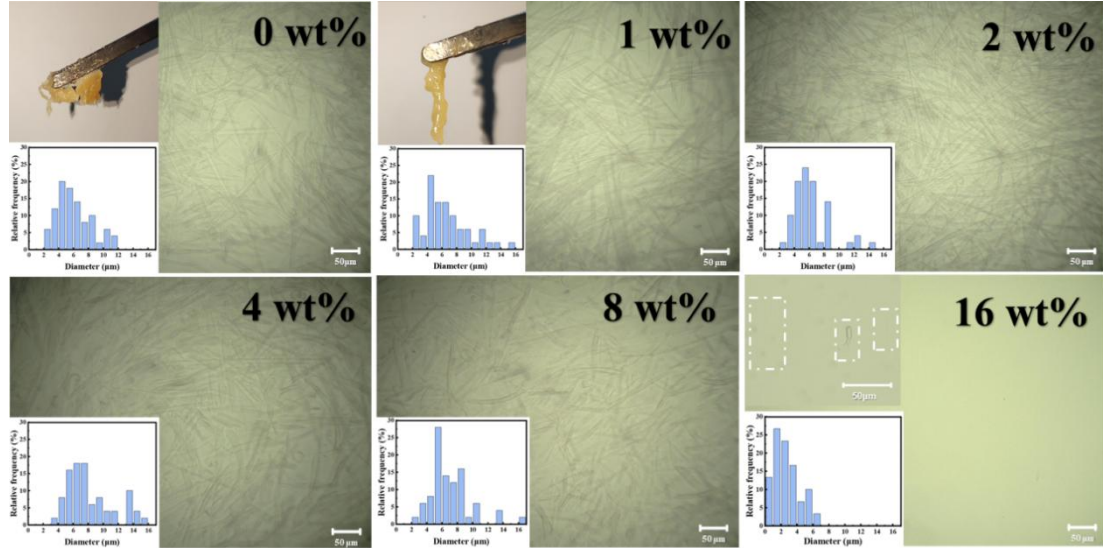


图 2-2 不同  $\text{CaCl}_2$  含量羽毛/PDES 超景深显微镜图及羽毛直径分布图

Fig. 2-2 Micromap of different  $\text{CaCl}_2$  content and feather diameter distribution

为探讨氯化钙的合适用量，采用纤维应力-应变曲线进行研究，如图 2-3 所示。从图 2-3 可以看出， $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维相较于  $\text{CaCl}_2$ -PDES 纤维拉伸性能均有所提升。随着  $\text{CaCl}_2$  含量的增加， $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的断裂强力随之降低，而断裂伸长率也随  $\text{CaCl}_2$  含量的增加逐渐提高。2 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维断裂强力提高至 0.62 MPa，断裂伸长率稍微下降，约为 315%。16 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维断裂伸长率增加至 857%，断裂强度降低至 0.2 MPa，仅为 2 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维断裂强度的 0.32 倍。主要原因为  $\text{CaCl}_2$  的过量引入，体系内自由离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的含量高，破坏离子凝胶纤维网络结构的均匀性，不利于提升凝胶材料力学性能。因此，氯化钙的最佳用量为 2 wt%。

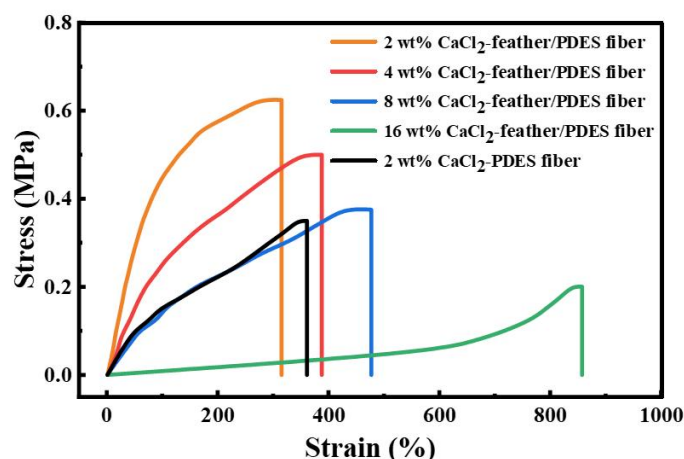
图 2-3  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维应力-应变曲线Fig. 2-3  $\text{CaCl}_2$ -feather / PDES fiber stress-strain curve

图 2-4 为不同溶解温度时  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 超景深显微镜图。溶解温度为  $75^\circ\text{C}$  时，羽毛绒仍然保持较为完整的形貌；当温度升高至  $90^\circ\text{C}$  时羽毛纤维被局部溶解；当溶解温度提升至  $105^\circ\text{C}$  时，羽毛纤维的溶解程度进一步提升，显微镜图中羽毛绒密度出现明显下降，并且羽枝显著溶胀，羽枝纤维边界模糊；当搅拌温度为  $120^\circ\text{C}$  时，未溶解物进入微纳米尺度。基于此，溶解温度为  $120^\circ\text{C}$  时羽毛绒溶解效果最佳。在此溶解温度下，随着溶解时间的延长，羽毛纤维的溶解程度加深；当溶解时间超过 36 h，羽毛纤维溶解不显著。基于成本，溶解合适时间为 36 h。

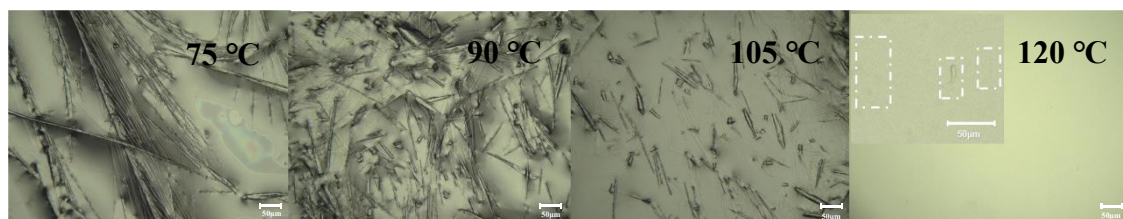


图 2-4 不同溶解温度时超景深显微镜图

Fig. 2-4 Dfield microscopy at different dissolution temperatures

基于实验结果，羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维制备合适条件为：废旧羽毛绒用量：6 wt%、 $\text{CaCl}_2$  用量为 2%、溶解温度  $120^\circ\text{C}$ 、溶解时间 36 h。采用上述合适条件制备的羽毛微纤力学增强的纤维，与通常的弹性体基材硅橡胶（PDMS）相比，所获得的聚（PDES）具有优异的拉伸性能。与此同时，聚（PDES）的导电大分子聚合网络含有可自由移动的氯离子和胆碱离子，在外加电场的作用

下可产生电流，具有良好的导电性，弥补了 PDMS 不导电的缺陷，具有取代目前广泛使用的柔性导电材料的潜力。

### 2.3.2 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的红外光谱

图 2-5 (a) 为各组分及其 PDES 体系的红外光谱。从 PDES 图谱中可以观测到  $1725\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-C=O}$  峰和  $1635\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-C=C-}$  峰，表明 AA 中  $\text{-C=O}$  和  $\text{-C=C-}$  基团被成功引入 PDES 中，原位于  $3456\text{ cm}^{-1}$  处偏移至  $3421\text{ cm}^{-1}$ ，也进一步证明了 PDES 的成功制备。图 2-5 (b) 中  $543\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-S-S-}$  特征峰、 $1722\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-C=O}$  特征峰和  $1631\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C=C}$  特征峰，证明了羽毛微纤成功引入 PAA 网络中。

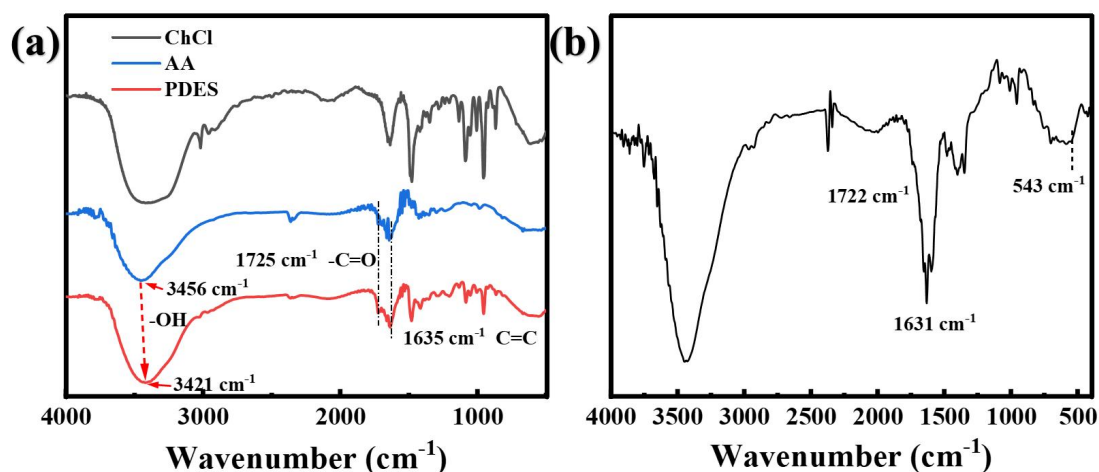


图 2-5 (a) 各组分及其 PDES 体系和 (b)  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的红外光谱

Fig. 2-5 (a) IR spectrum of each component and its PDES system and (b)  $\text{CaCl}_2$ -feather / PDES fibers

### 2.3.3 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的微观形貌

图 2-6 为不同倍率下  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维横截面 SEM 图。由图 2-6 可得， $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的直径约为  $495.7\text{ }\mu\text{m}$ ，羽毛微纤于凝胶纤维横截面密集分布，直径集中分布在  $3\text{ }\mu\text{m}$ ~ $11\text{ }\mu\text{m}$  之间。羽毛微纤引入在  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维内部形成交联网络，更有利于其力学性能提升。

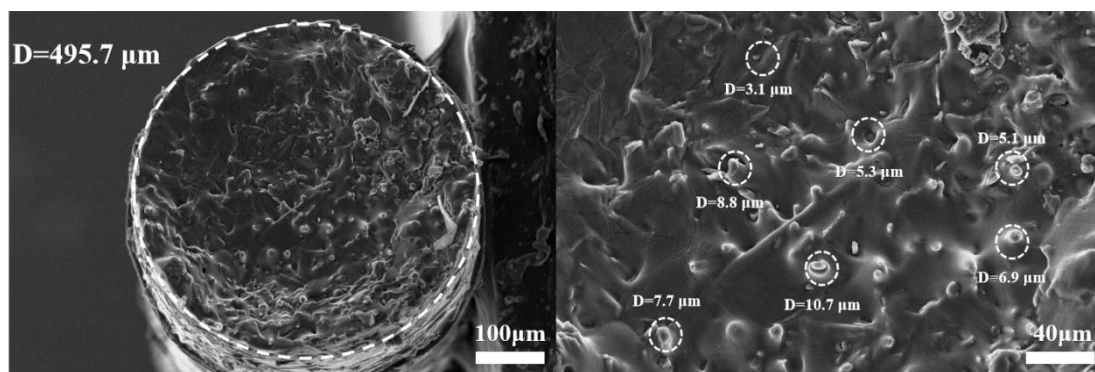


图 2-6  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维横截面 SEM 图

Fig. 2-6  $\text{CaCl}_2$ -SEM plot of the feather / PDES fiber cross-section

### 2.3.4 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的力学性能

由羽毛微纤力学增强导电弹性纤维制备的主要影响因素分析,当废旧羽毛绒用量为 6 wt%, CaCl<sub>2</sub> 用量为 2 wt%, 溶解温度为 120°C, 羽毛微纤对 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的增强效果最佳。2 wt%CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的拉伸强度和断裂伸长率分别为 0.62 MPa、315%。

为分析了羽毛微纤的力学增强作用, 选择将 2 wt%CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的应力-应变曲线可分为 2 个区域, 如图 2-7 (a) 所示。在应变为 (0~80%, I 区) 下, 应力应变呈线性变化。随着 (80~315%, II 区) 拉伸率的不断增加, 应力-应变呈非线性增加, 直至纤维断裂。拉伸初始阶段, 首先对抗应力的是微米级羽毛短纤及其衍生的纳米纤丝构建的交联网络; 随着拉伸进行至第 II 区间, 体系中的氢键开始发挥作用, 相互交织的氢键网络通过逐渐解离的形式耗散机械能。

图 2-7 (b) 所示为 2 wt%CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维循环拉伸应变曲线。由图 2-7 (b) 可知, 在首次循环拉伸过程中 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的滞后环面积较大, 后 4 次循环应变的滞后环面积较小, 循环拉伸应变曲线基本重合。后 4 次拉伸-回复过程中, CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维体系内的动态氢键交联网络在拉伸过程中通过断键耗散应变能, 弹性回复过程时 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维中的氢键网络快速重新交联。

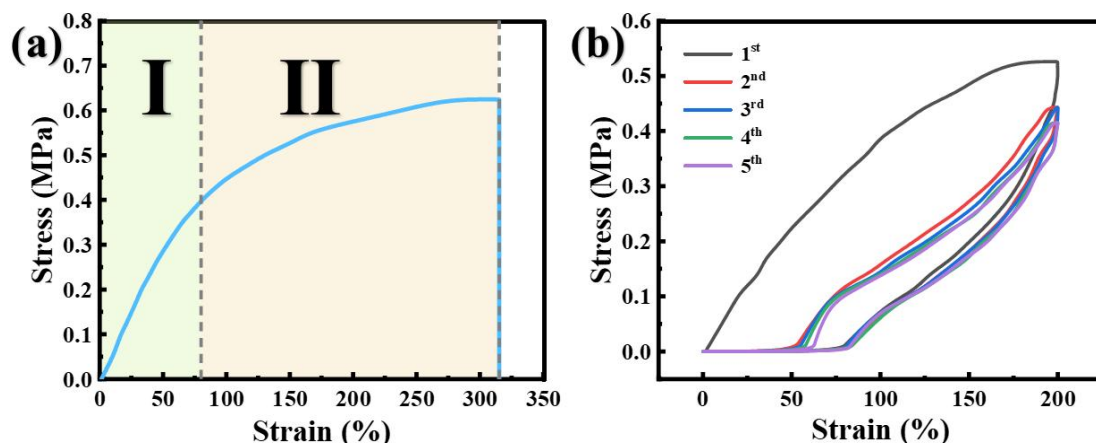


图 2-7 2 wt%CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的 (a) 应力-应变曲线 (b) 循环拉伸应变曲线

Fig. 2-7 (a) stress-strain curve (b) cyclic tensile strain curve for 2 wt% CaCl<sub>2</sub>-feather / PDES fibers

### 2.3.5 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的热稳定性

为了分析 CaCl<sub>2</sub>-羽毛/PDES 纤维的环境稳定性, 选择对纤维的 DSC、TG 进

进行测试分析,如图 2-8 所示。根据如图 2-8 (a) 可以看出,在 $-40^{\circ}\text{C}$ 到 $40^{\circ}\text{C}$ 区间内, $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的 DSC 曲线基本为一条平直的直线,仅在在 $-38^{\circ}\text{C}$ 附近存在一个微弱的吸热峰。当温度进一步增加至 $40^{\circ}\text{C}$ 时, DSC 曲线出现一个较明显的吸热峰。 $-38^{\circ}\text{C}$ 的出现的微弱吸收峰可能是因为 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维中分子链的松弛导致的。当温度进一步增加至 $40^{\circ}\text{C}$ 时, DSC 曲线出现一个较明显的吸热峰,可能是由于 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维中结合水的升华导致。图 2-8 (b) 为 PAC-FP 纤维的 TG 曲线。可以看到在 $40^{\circ}\text{C}$ 附近, $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维具有一个较为明显的失重峰,这一结果与 DSC 数据相匹配。TG 温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的质量保留率仍然可达 88%。

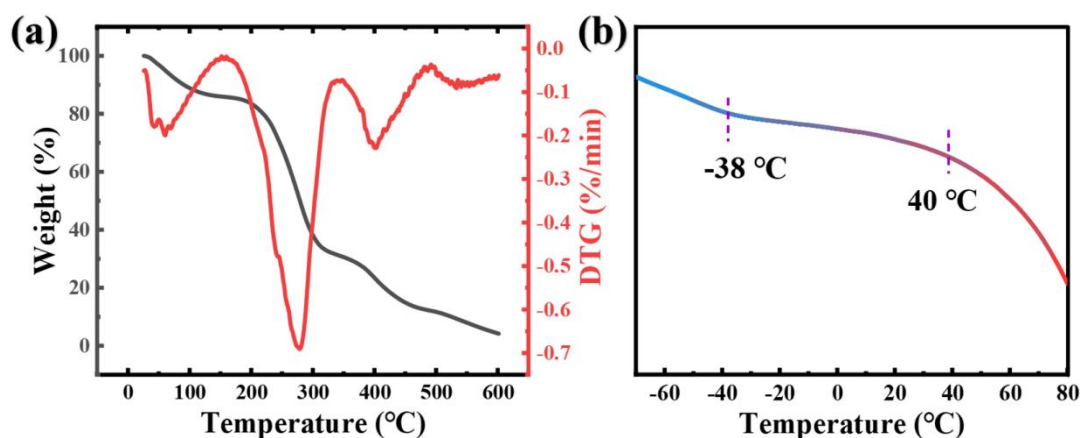


图 2-8  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的 (a) DSC 曲线和 (b) TG 曲线

Fig. 2-8  $\text{CaCl}_2$ - (a) DSC curve and (b) TG curve of the feather / PDES fibers

### 2.3.6 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的湿度敏感性

图 2-9 为不同测试条件下 2 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维应力-应变。由图 2-9 可知,烘干后的 2 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维断裂强力达到 9.05MPa,而断裂长度仅为 12%;将 2 wt% $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维放置于 RH=80%环境下 24 h 后,断裂强力下降为 0.38 MPa,断裂伸长率下降为 278%。出现这种情况的原因可能为 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维烘干后极性基团密度过大,分子运动受限,使凝胶纤维表现出脆性。过量渗入的水分子破坏了 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维中原有的氢键交联网络,导致力学性能下降。

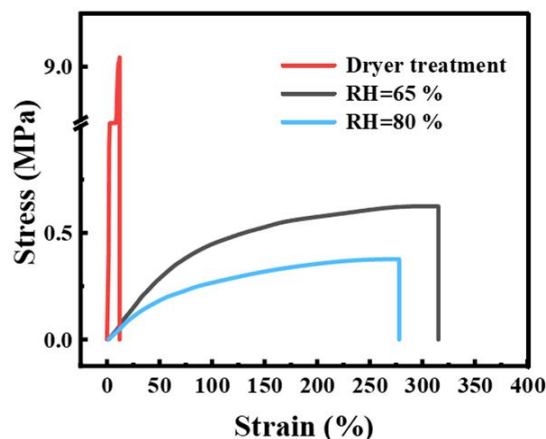
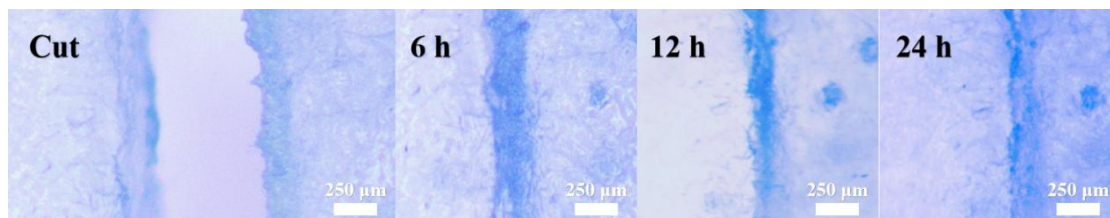


图 2-9 不同测试条件下应力-应变曲线

Fig. 2-9 Stress-strain curves under different test conditions

### 2.3.7 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维自修复性能

由于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维分子内含有大量的氢键相互作用，基于氢键的动态/可逆断裂和重组特性，可赋予  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维优良的自修复性能。如图 2-10 所示，室温条件下  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维 6 h 后划痕开始自修复，24 h 后划痕明显淡化消失。

图 2-10  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 凝胶的自修复过程Fig. 2-10  $\text{CaCl}_2$ -Self-repair process of the feather / PDES gel

### 2.3.8 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的传感性能

对  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基应变传感器进行相应的传感性能测试，结果如图 2-11 所示。通过对传感器施加不同的应变(1-150%)和测试速度(20-200 mm/min)来评估应变传感器的可重复性响应，如图 2-11(a-c)。测试表明， $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维表现出稳定且可重复的  $\Delta R/R_0$  电信号率，表明  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的传感反应性具有较高的稳定性和可重复性。

应变传感器的长时间稳定性，对延长电子智能可穿戴设备使用寿命至关重要。通过采用 100 个装卸周期、施加 50%的循环应变来测试传感稳定性。结果如图

2-11 (d) 所示。从图中可以看出, 循环一百次后,  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维依然能在拉伸回复过程中保持灵敏的电阻变化以及稳定的电阻变化率, 表明所研制的传感器具有良好的稳定性和耐久性。

响应时间是测量传感性能的重要性能参数, 它对数据传输的速度至关重要。测试过程中, 采用  $300 \text{ mm/min}$  的拉伸速度将纤维快速拉伸至  $1\%$ , 随后以同样的速度恢复至初始长度, 结果如 2-11 (e) 所示。拉伸和回复过程中  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的响应时间分别为  $133 \text{ ms}$  和  $172 \text{ ms}$ , 表明该应变传感器具有很好的响应性能。

为了评估  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基传感器的灵敏度, 在  $0\text{-}250\%$  的应变范围内计算得出 GF 值随着应变率的增加从  $0.78$  升高至  $1.44$  如图 2-11 (f) 所示。结果表明,  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基传感器具有较好的灵敏度。

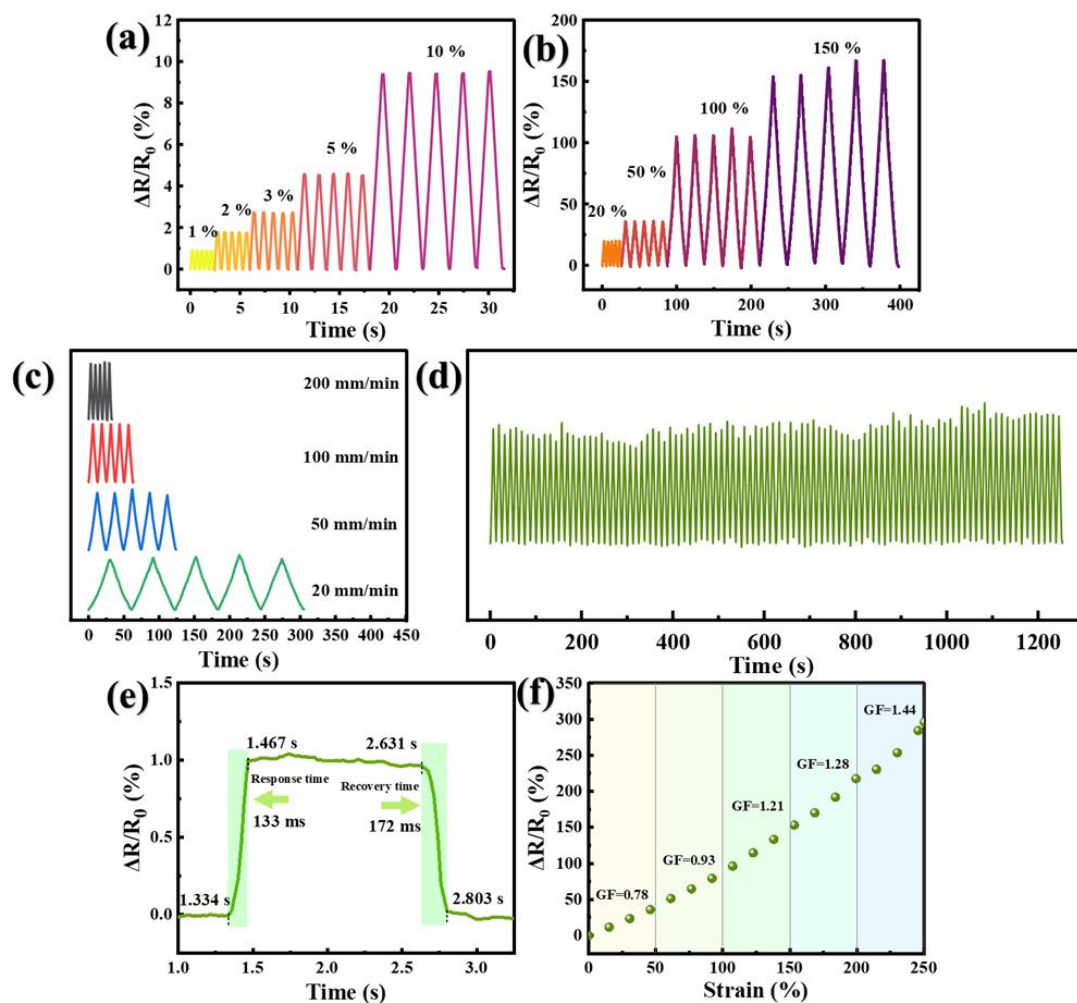


图 2-11  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基应变传感器在下 (a)  $1\%$ - $10\%$  应变率、(b)  $20\%$ - $150\%$  应变率、(c) 不同拉伸速率、(d) 100 次循环拉伸下电阻变化率以及  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基应变传感器 (e) 反应时间和 (f) GF 值

Fig. 2-11  $\text{CaCl}_2$ -feather / PDES fiber-based strain sensor at (a) 1% -10% strain rate, (b) 20% -150% strain rate, (c) different tensile rates, (d) 100 cycles of tension and  $\text{CaCl}_2$ -feather / PDES fiber-based strain sensor (e) reaction time and (f) GF value

为了测试基于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的应变传感器的传感实用性，选择将应变传感器将 LED 灯串联于电路中，通过凝胶纤维拉伸-回复控制 LED 灯亮度，如图 2-12 所示。可以看到随着凝胶纤维的拉伸，LED 灯亮度变暗，凝胶纤维回复后 LED 灯亮度重新变亮。这证明了于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维在应变传感领域具有良好的应用前景。

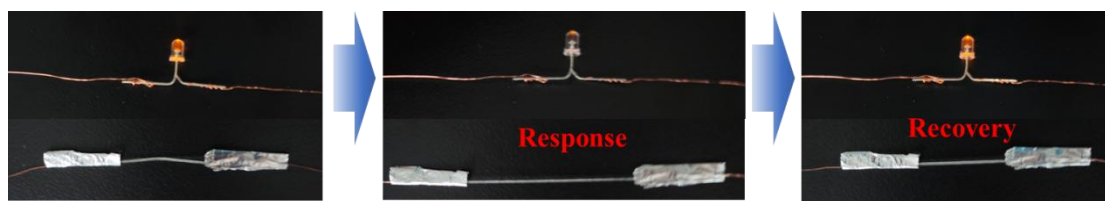


图 2-12 基于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的应变传感器控制 LED 灯亮度亮度

Fig. 2-12 Strain sensor based on  $\text{CaCl}_2$ -feather / PD ES fiber

为进一步测试分析其传感自愈合性能，选择将  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基应变传感器与串联 LED 灯，如图 2-13 所示。实验中将  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维与 LED 小灯泡串联形成导电通路，在  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维被切断后，导电通路断开，LED 小灯泡熄灭；当断面再次接触后仅需 0.165 s；即可恢复至初始电阻，且 LED 灯重新点亮。这进一步证明了  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维具有好的自愈合性能和电稳定性，这也更有利于其使用周期延长和实际传感应用的安全性。

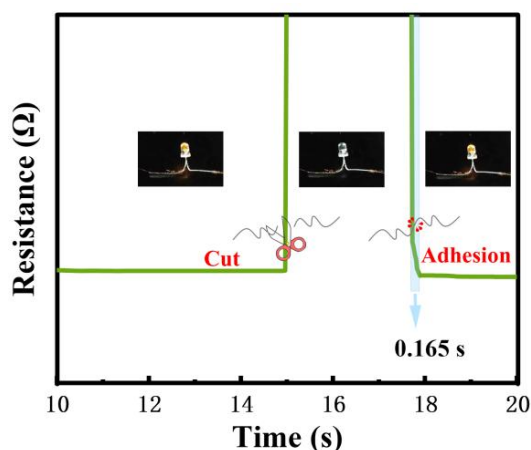


图 2-13 基于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的应变传感器对串联 LED 灯的控制

Fig. 2-13 Control of series LED lamp based on  $\text{CaCl}_2$ -Feather / PDES fibers

### 2.3.9 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基传感器的人体运动监测

基于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维优异的灵敏度、高线性度和良好的信号稳定性，选择将其制备为应变传感器，附着在志愿者身体的不同部位，以评估其作为实时人体运动检测器的实用性。图 2-14 显示了应变传感器监测人体的关节运动状态如手指、手腕、手肘和膝盖应变中的使用潜力。志愿者展示出不同的关节运动时，传感器也出现了不同的电信号响应，并且在重复同一动作时，应变传感器的电阻变化均匀一致。如图 2-14 (a) 所示，当  $\text{CaCl}_2$ -PDES 纤维基应变传感器用于检测手指这种人体小关节弯曲时，电阻变化率稳定在 53% 左右。进一步地，如图 2-14 (b-d) 所示， $\text{CaCl}_2$ -PDES 纤维应变传感器还能监测手腕、肘部和膝盖等较大人体关节的弯曲运动，电阻变化率分别稳定在 19%、41% 和 57% 左右。综上所述， $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基应变传感器具有出众的传感特性，能够成功地检测出各处人体关节运动，在柔性电子和医疗设备中表现出广阔的应用前景。

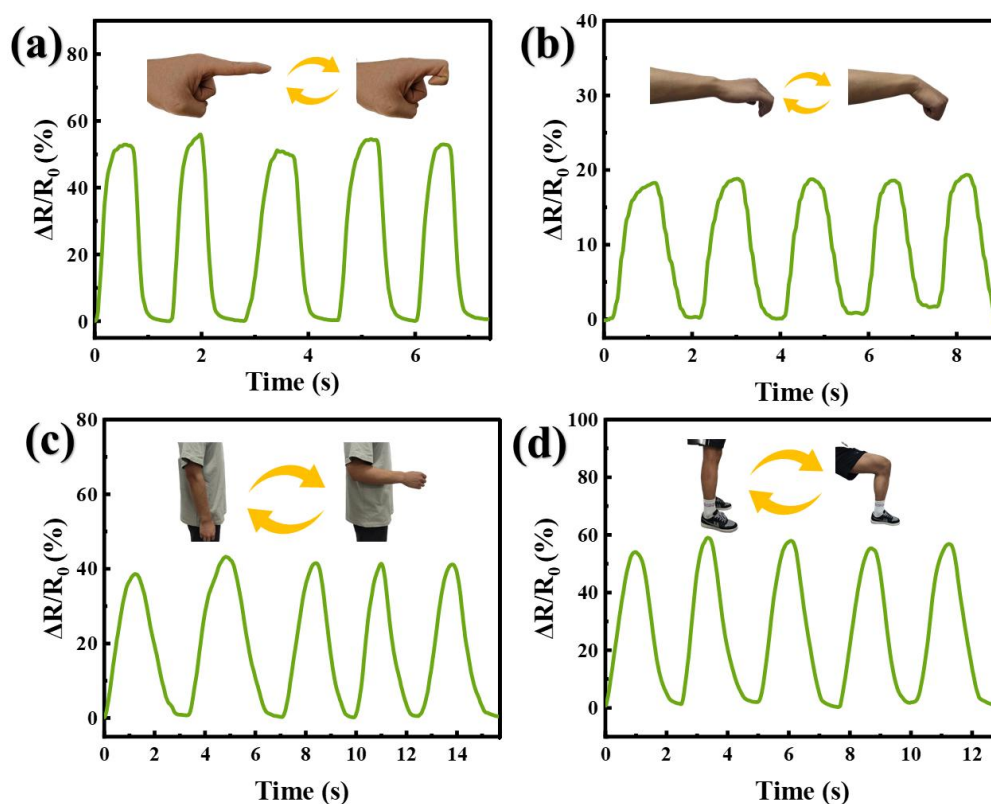


图 2-14  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维基人体应变传感器在 (a) 手指关节、(b) 手腕关节、(c) 手肘关节和 (d) 膝盖关节运动过程中电阻变化

Fig. 2-14  $\text{CaCl}_2$ -Feather / PDES fiber-based human strain sensor shows resistance changes during movement of (a) finger, (b) wrist, (c) elbow, and (d) knee joint

## 2.4 本章小结

本论文基于氯化钙-氯化胆碱-丙烯酸,设计一种新型的可聚合低共熔溶剂体系( $\text{CaCl}_2$ -PDES),随后利用其对羽毛绒具有可控溶解、剥离作用及可聚合的特性,基于原位溶解、原位光聚合及羽毛微纤力学增强等策略,绿色高效一锅法制备了羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维。主要结论如下:

(1) 当废旧羽毛绒用量为 6 wt%,  $\text{CaCl}_2$  用量为 2 wt%, 溶解温度为 120°C, 羽毛微纤对  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维的增强效果最佳, 拉伸强度和断裂伸长率, 分别为 0.62 MPa、315%。

(2) 通过 FT-IR 分析和 SEM 表征, 证明了已溶的羽毛蛋白为 PDES 凝胶网络提供了更强的氢键作用力, 未溶羽毛微纤组成网络交联结构, 共同增强  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维力学性能。

(3) 采用  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维组装的应变传感器在不同应变环境(不同拉伸速度、不同拉伸率、多次循环拉伸)均具有良好的灵敏性, 拉伸、回复的反应时间分别为 133 ms 和 172 ms, GF 区间为 0.78~1.44。

(4)  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维在室温下表现出良好的自愈合性能。经过 24 h 的自愈合,  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 凝胶表面的切痕明显淡化。将其与 LED 灯串联, 发现将切断凝胶纤维重新粘附贴后快速重新通路(0.165 s), 电阻恢复至原始值。

(5)  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维也存在伸长率较低的问题 315%, 不利于离子凝胶纤维的应用。

## 第3章 羽毛多肽离子凝胶弹性纤维的制备及性能研究

### 3.1 引言

第二章中构建  $\text{CaCl}_2$ -PDES 体系，并将其用于羽毛绒的溶解及羽毛微纤增强弹性纤维的开发，但其加工温度达到了  $120^\circ\text{C}$ ，断裂伸长率仅为 315%。为弥补第二章的不足，采用可聚合低共熔溶剂丙烯酸-氯化胆碱溶解含丰富活性基团的生物质羽毛多肽（FP），利用紫外光引发原位聚合，将羽毛多肽分子引入聚丙烯酸-氯化胆碱（PAC）网络中，构建含有多重化学键作用的非水基高拉伸离子导电弹性纤维。这项工作有效解决了废旧生物质羽毛多肽的高值化再利用问题，同时为可高倍拉伸生物质弹性导电纤维的绿色制备提供了新的研究思路。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验试剂

实验试剂由表 3-1 列出。

表 3-1 实验试剂

Table 3-1 Experimental reagents

| 名称                           | 规格        | 生产厂家            |
|------------------------------|-----------|-----------------|
| 氯化胆碱（ChCl）                   | 98%       | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 丙烯酸（AA）                      | >98%      | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 羽毛多肽（FP） <sup>[92]</sup>     |           | 自制              |
| 聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）             | 平均分子量~200 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 2-羟基-4'-（2-羟乙氧基）-2-甲基<br>苯丙酮 | 98%       | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

#### 3.2.2 实验仪器

实验仪器由表 3-2 列出。

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instrument

| 设备名称         | 型号           | 生产厂家         |
|--------------|--------------|--------------|
| 集热式恒温加热磁力搅拌器 | DF-101S 型    | 巩义市予华仪器有限公司  |
| 电子天平         | CP-214 型     | 上海市奥豪斯仪器有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱    | DHG-0953A 型  | 上海索谱仪器有限公司   |
| 体视显微镜        | JSZ6S        | 江南永新光学有限公司   |
| 大功率 LED 紫光灯  | 300W         | 深圳市成建达光电商行   |
| 扫描电子显微镜/能谱仪  | S-4800       | 日本日立公司       |
| 万能拉伸试验机      | PT-1198GTD-C | 东莞市宝大仪器有限公司  |
| 数字式万用表及数据采集器 | DAQ6510      | 吉时利仪器公司      |

### 3.2.3 实验过程

#### 3.2.3.1 ChCl-AA 型 PDES 的制备

将氯化胆碱于 65℃真空烘箱中干燥 2 h，随后称取摩尔比为 1: 2 的氯化胆碱和丙烯酸，将其置于密封的反应瓶中，在氮气保护下 90℃水浴锅中持续搅拌 3 h。

#### 3.2.3.1 ChCl-AA 型 PDES 的制备

然后分批次向其中加入一定质量比的羽毛多肽于氮气保护下 90℃加热至溶解；2-羟基-4'-（2-羟乙氧基）-2-甲基苯丙酮、PEGDA（2-羟基-4'-（2-羟乙氧基）-2-甲基苯丙酮添加量为相对丙烯酸的摩尔量的 0.1 mol%，PEGDA 添加量为相对丙烯酸的摩尔比，分别为 0.1 mol%、0.3 mol%、0.6 mol%、0.9 mol%和 1.2 mol%）于常温下搅拌均匀，最后将混合液注入直径为 0.3 mm 聚四氟乙烯中空微管中，随后将含有混合液的聚四氟乙烯微管暴露于 365 nm 紫外灯下光聚合 10 min。

### 3.2.4 表征与测试方法

#### 3.2.4.1 形貌分析

参考 2.2.4.1 测试方法进行测试。

#### 3.2.4.2 红外光谱

参考 2.2.4.2 测试方法进行测试。

#### 3.2.4.3 力学性能

将纤维从聚四氟乙烯管中剥离后，立即使用 PT-1198 GTD-C 拉伸试验机测试离子凝胶纤维的力学性能。夹距设置为 10 mm，拉伸速度为 100 mm/min，RH 为 50%~60%。

### 3.2.4.4 传感性能

参考 2.2.4.4 测试方法进行测试。

### 3.2.4.5 稳定性测试

参考 2.2.4.5 测试方法进行测试。

### 3.2.4.6 自修复性能测试

参考 2.2.4.6 测试方法进行测试。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 PAC-FP 纤维的设计与制备

为了实现结构稳定且可高倍拉伸生物质弹性导电纤维的绿色制备, 本工作以丙烯酸和氯化胆碱为可聚合低共熔溶剂, 选用含有多活性基羽毛多肽为生物质氢键供给单元, 通过加热处理将羽毛多肽溶解于 PDES 中形成均匀的混合液, 利用紫外光原位聚合构筑生物质可高倍拉伸弹性导电纤维。PAC-FP 纤维的制备流程如图 3-1 所示。

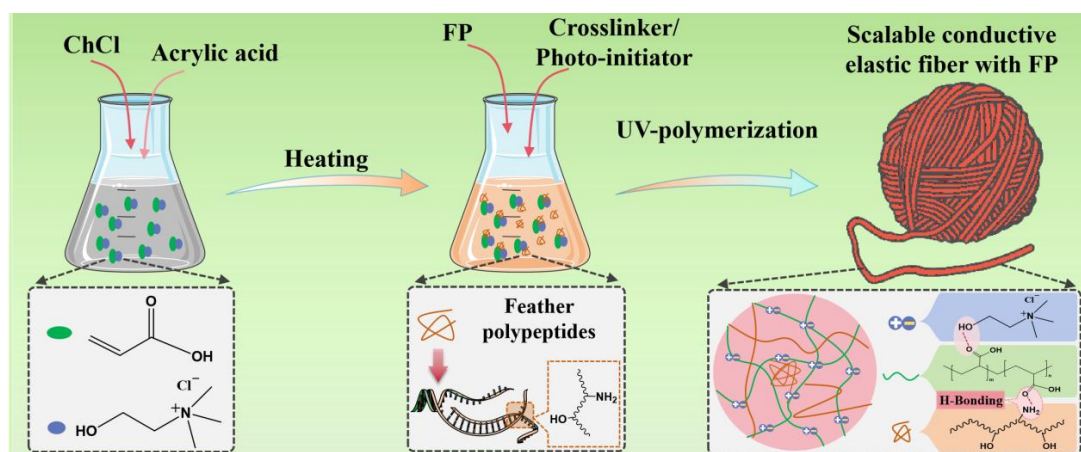


图 3-1 PAC-FP 纤维的制备示意图

Fig. 3-1 Schematic representation of the preparation of the PAC-FP fibers

图 3-2 (a) 所示为不同羽毛多肽含量离子凝胶溶液的光学照片。随着混合液体系中羽毛多肽含量的增加, 羽毛细胞中溶出的色素分子浓度也会逐渐升高, 混合液的颜色从透明加深至黑褐色。PDES 的溶解力主要受氢键供体 (HBD) 与氢键受体 (HBA) 极性影响, 组分间的强氢键作用力赋予其良好的溶解效果。图 3-2 (b) 所示为羽毛多肽含量离子凝胶溶液的 POM 揭示了 PDES 对羽毛多肽的溶解度具体上限。当羽毛多肽的溶解量达到 18% 时, 混合液中开始出现少许未溶解的多肽颗粒。随着 FP 含量的进一步提升, 未溶解颗粒物越多。

这是因为羽毛多肽中的氨基等极性基团与溶解体系中丙烯酸所提供的自由氢质子形成结合，导致大量的丙烯酸被多肽链吸引，结合的丙烯酸能够破坏多肽分子间的相互作用造成多肽溶解，但溶解体系中丙烯酸的浓度一定，提供的自由氢质子数量有限，所以 FP 不能无限溶解<sup>[93]</sup>。

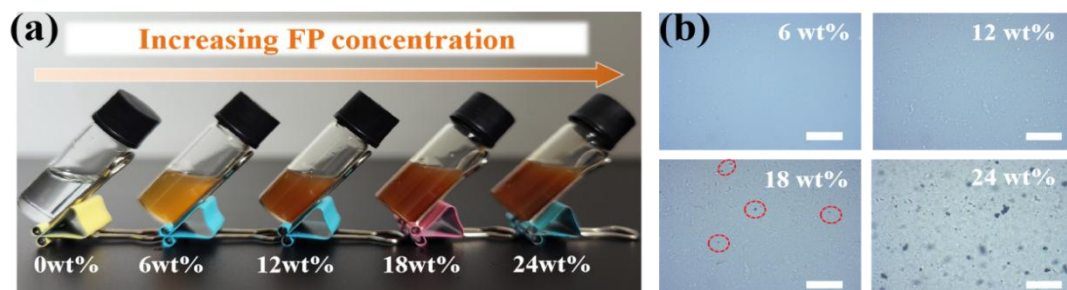


图 3-2 (a) 不同羽毛多肽含量离子凝胶溶液的光学照片和 (b) 不同羽毛多肽含量离子凝胶溶液的 POM

Fig. 3-2 (a) optical photo of ion gel solution with different feather polypeptide content, (b) POM of ion gel solution with different feather polypeptide content

图 3-3 (a) 为不同羽毛多肽含量的 PAC-FP 纤维的光学照片。经紫外光聚合后形成的 PAC-FP 纤维仍然保持着初始原液的颜色，实现了生物质色素的原液着色，避免了后期高污染的染色处理，相较于透明离子导电弹性纤维，本文所制备的有色 PAC-FP 纤维将更有利于保护隐私安全。图 3-3 (b) 为 PAC-FP 纤维 (12 wt%) 扫描电镜照片。由图 3-3 (b) 可知 PAC-FP 纤维的表面无明显缺陷，直径为  $300\ \mu\text{m}$  左右。由此可知，通过聚四氟乙烯管为模具制备离子凝胶纤维可有效控制纤维的直径及外观形貌。

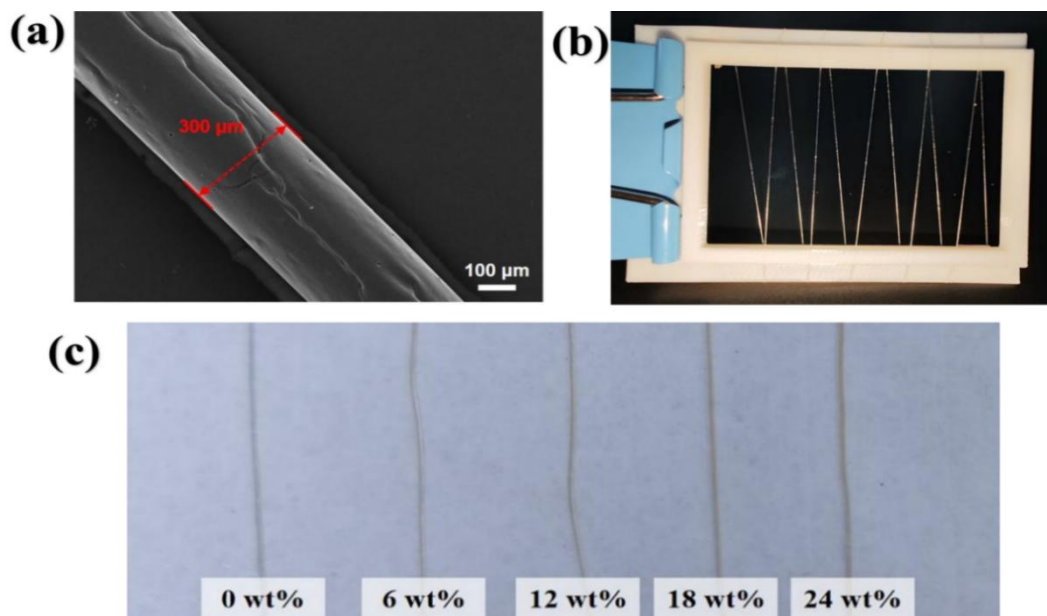


图 3-3 (a) PAC-FP 纤维 (12 wt%) 扫描电镜照片和 (b) 收集后的 PAC-FP 纤维 (12 wt%)  
(c) 不同羽毛多肽含量的 PAC-FP 纤维的光学照片

Fig. 3-3 (a) SEM photographs of PAC-FP fibers (12 wt%) and (b) optical photographs of collected PAC-FP fibers (12 wt%) (c) optical photographs of PAC-FP fibers with different feather peptide content

### 3.3.2 PAC-FP 纤维的红外光谱

图 3-4 为不同羽毛多肽含量离子凝胶纤维的红外。由于 PDES 中的丙烯酸能够在光引发的条件下发生聚合反应, 这使得丙烯酸-氯化胆碱既可以作为溶剂, 又可以作为聚合物单元。从 FTIR 光谱图中可以看出含有羽毛多肽的 PDES, 在  $3360\text{ cm}^{-1}$  处的 -OH 峰向低波数偏移, 同时  $3245$  和  $1640\text{ cm}^{-1}$  处氨基特征峰的峰强增加, 这表明多肽分子被引入 PAA 网络中, 同时伴随有新的氢键生成。由此可以推断, 多肽分子的引入打破了 PAA 分子链间的氢键作用, 形成了聚丙烯酸分子-多肽分子链之间氢键桥联, 丰富了聚合物网络中的氢键种类。

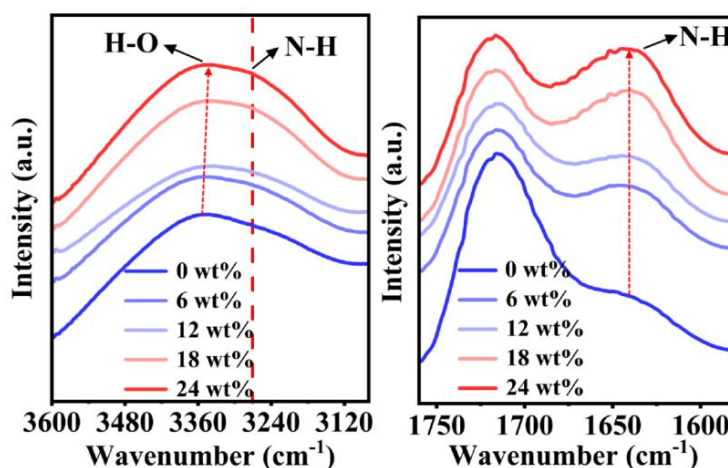


图 3-4 不同羽毛多肽含量离子凝胶纤维的红外

Fig. 3-4 IR of ionic gel fibers with different feather polypeptide content

### 3.3.3 PAC-FP 纤维的力学性能

力学性能是弹性导电纤维的重要指标之一。众所周知, 交联剂的用量直接影响聚合物网络的力学行为。通常情况下, 交联剂的用量越高所制备的聚合物网络断裂强度越高, 但断裂伸长率越低。因此, 为了获得良好断裂强力弹性纤维, 交联剂的用量是十分关键的参数。

图 3-5 (a) 为不同交联剂用量下所制备 PAA-ChCl 凝胶 (PAC) 纤维的力学

性能。随着交联剂含量的增加，由于交联密度提升，PAA 分子链运动的束缚增强，PAC 凝胶纤维的断裂伸长率逐渐降低。但断裂强度先升高后降低，这可能是由于高浓度的交联剂在 PAA 分子网络中分布不均匀导致 PAC 凝胶纤维局部区域交联密较低，在拉伸过程中低交联密度区容易出现应力集中从而产生断裂。当交联剂用量为 0.3 mol% 时，PAC 凝胶表现出良好的断裂伸长率（758.3%）和断裂强度（1.9 MPa）。考虑到进一步增加交联剂导致断裂伸长率降低的问题，本章选择 0.3 mol% 为最优添加量。

为进一步讨论羽毛多肽对 PAC-FP 凝胶纤维应力应变的影响，本章制备了不同浓度羽毛多肽含量的 PAC-FP 凝胶纤维，如图 3-5（b）所示。PAC-FP 凝胶纤维的断裂伸长率与 FP 浓度呈正相关。当 FP 浓度调整为 12 wt% 时，PAC-FP 凝胶纤维的断裂伸长率高达 986%，断裂强度仍然维持在 1.18 MPa。图 3-5（c）为本章工作与其他报道的工作对比<sup>[89,94-104]</sup>。图 3-5（d）所示为 12 wt% FP 的 PAC-FP 纤维的高倍拉伸过程。

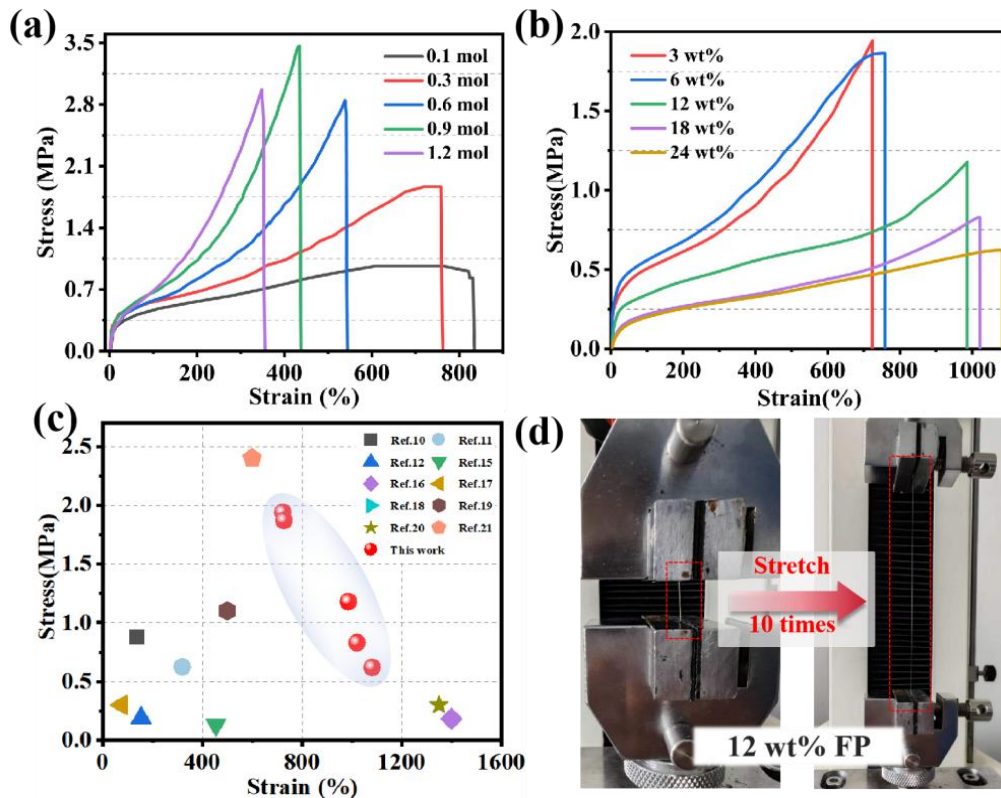


图 3-5 (a) 不同交联剂浓度 PAC 纤维的应力-应变曲线, (b) 含有不同浓度羽毛多肽 PAC-FP 纤维的应力-应变曲线, (c) 本章工作与其他报道的工作对比, (d) 12 wt% FP PAC-FP 纤维的高倍拉伸过程光学照片

Fig. 3-5 (a) stress-strain curves of PAC fibers with different crosslinker concentrations, (b)

stress-strain curves containing different concentrations of feather polypeptide PAC-FP fibers, (c) comparison of this chapter and other reports, (d) high-power tensile process optical photo of 12 wt% FP PAC-FP fibers

环境水会渗入非水基 PAC 纤维内部，破坏已有氢键交联网络。为了进一步分析 FP 对 PAC 纤维的力学性能的影响，选择将 PAC 纤维和 12 wt% PAC-FP 纤维于环境湿度为  $65\pm3\%$  的干燥器中保存 24 h 后，再于环境湿度为  $65\pm3\%$ 、温度为  $25\pm3^\circ\text{C}$  的环境下进行应力应变测试，图 3-6 所示。在环境水的作用下，无论是断裂强力还是断裂伸长率 PAC-FP 纤维均高于 PAC 纤维。这也进一步证明了 FP 可有效提高离子凝胶纤维的力学性能。

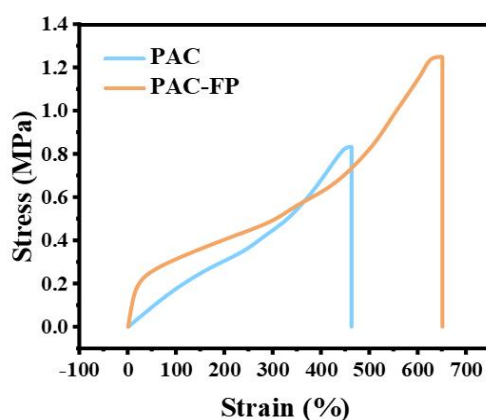


图 3-6 环境湿度为  $65\pm3\%$  下保存 24 h 后 PAC 纤维和 12 wt% PAC-FP 纤维应力应变

Fig. 3-6 PAC fiber PAC-FP fiber stress strain after 24 h of  $65\pm3\%$

FP 的加入为离子凝胶纤维赋予了更好的回弹性。为了进一步分析纤维的弹性，选择将 PAC 纤维和 12 wt% 羽毛多肽 PAC-FP 纤维从聚四氟乙烯管中取出后于环境湿度为 60%、温度为  $20^\circ\text{C}$  环境下进行无间歇循环拉伸测试，如图 3-7 (a) (b) 所示。从循环拉伸应力-应变曲线可以看出 PAC 凝胶纤维在经过一次高倍拉伸后发生严重的非弹性形变难以恢复至初始状态，而 PAC-FP 纤维经过五次拉伸后仍然具有良好的弹性回复率。PU 作为一种优良的弹性材料，常应用于导电弹性纤维开发和研究。为进一步对比分析 PAC-FP 纤维的回弹性，选择将物体绑在 2 厘米长的纤维上并从 2 厘米的高度掉落，分析由自由落体物体引起的振荡力，阻尼数据如图 3-7 (e) 所示。在相同条件下，聚氨酯纤维产生的最大冲击力比 PAC-FP 凝胶纤维的高，PAC-FP 凝胶纤维振荡力的衰减也快得多。上述系列现象的产生可能归因于 PAA-ChCl 聚合物网络中含有大量活性基团多肽分子链的加入，打破了聚丙烯酸分子链之间的强氢键结合，在 PAA 分子链间起到润滑增塑作用，

使得聚丙烯酸分子链间在拉伸时能够产生更大程度的移动,提升离子凝胶的断裂伸长率。同时,多肽分子能够在聚丙烯酸分子链之间形成良好的氢键交联作用,丰富了聚合物网络中的氢键种类,促使离子凝胶在高倍拉伸条件下仍然能够保持良好的力学性能图 3-7 (d)。然而,没有多肽掺杂的 PAA 交联离子凝胶网络在高倍拉伸下容易产生分子链的断裂。此外, PAC-FP 凝胶网络中含有的大量氢键及阳离子氯化胆碱使其对多种材料表面具有粘附性,有利于拓展 PAC-FP 凝胶纤维的应用图 3-7 (e)。

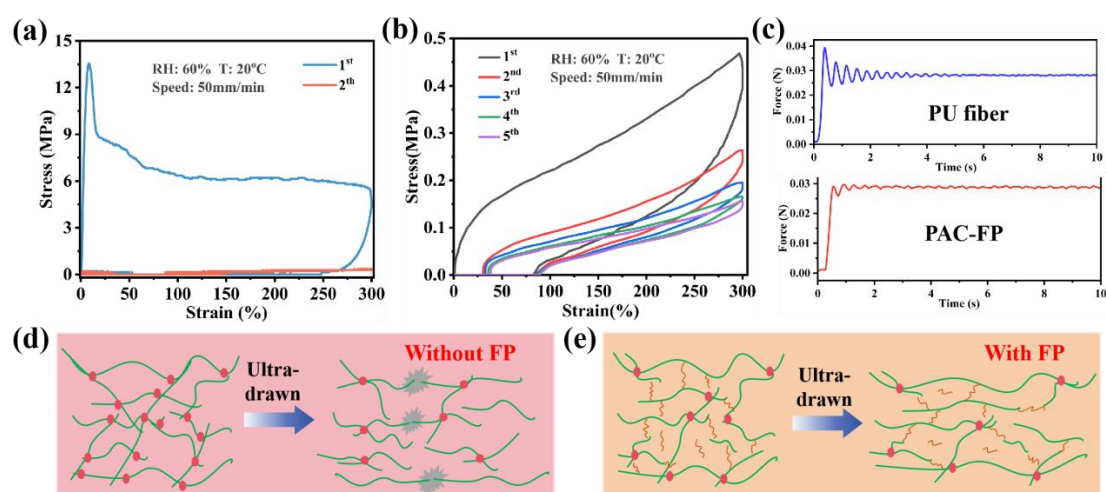


图 3-7 (a) PAC 纤维的循环拉伸应力-应变曲线, (b) 12 wt%羽毛多肽 PAC-FP 纤维的循环拉伸应力-应变曲线, (c) PAC-FP 纤维和 PU 纤维缓冲自由落体带来的冲击力曲线, (d)

(e) 不含羽毛多肽以及含有羽毛多肽 PAC 纤维在高倍拉伸下分子链运动演变机制分析

Fig. 3-7 (a) cyclic tensile stress-strain curve of PAC fibers, (b) cyclic tensile stress-strain curve of

12 wt% PAC-FP fibers, (c) impact force curve of PAC-FP fibers and PU fibers buffered free fall,

(d) (e) Analysis of molecular chain motion evolution without feather polypeptide and PAC fibers

under high-fold tension

### 3.3.4 PAC-FP 纤维的粘附性能

为了更直观的展示 PAC-FP 纤维优异的粘结性能,在图 3-8 (a) 中列举了 PAC-FP 纤维对多种材料粘附情况的实例展示。PAC-FP 纤维可以牢固地粘附在硅油纸、玻璃、不锈钢、PE 泡沫、铝箔纸的表面上。同时, PAC-FP 纤维不仅对各种固体材料表面均具有优异的粘结行为,对人体皮肤表面也有良好的粘附性能,如图 3-8 (b) (c)。作为一种可组装成可穿戴的传感设备的离子凝胶材料,其具有的对多种材料的粘附性能使它不仅可以安装在人体皮肤上,而且还具有粘附

到机械臂或智能机器人上的潜力，从而可以用来收集和监测更多的运动信号。

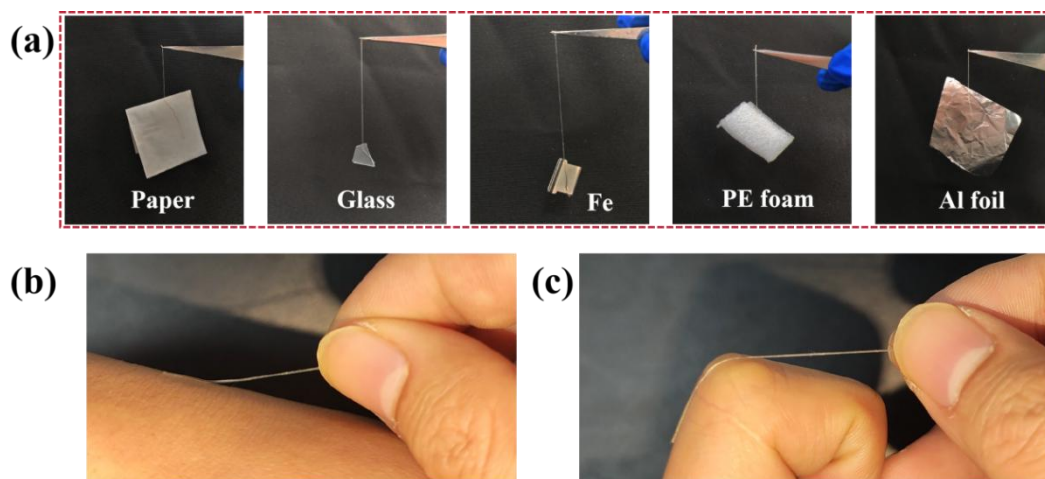


图 3-8 PAC-FP 纤维的粘附照片

Fig. 3-8 Adhesion photographs of the PAC-FP fibers

### 3.3.5 PAC-FP 纤维的传感性能

图 3-9 (a) 为凝胶纤维离子离子凝胶的交流阻抗图谱。PAC-FP 纤维的离子导电性能主要由氯化胆碱赋予，而 FP 加入对 PAA-ChCl 凝胶的离子导电能力提升较小。FP 加入小幅提升了 PAA-ChCl 凝胶的离子导电能力。图 3-9 (b) - (f) 为 PAC-FP 纤维的应变传感性能测试。在良好的力学性能和导电性支持下，PAC-FP 凝胶纤维可用于多场景的传感。由图 3-9 (b) 可知，当以不同的拉伸速率（20、50、100、200 mm/min）往复拉伸时，PAC-FP 凝胶纤维均表现出良好的电学响应，电学响应的频率随拉伸速度的增加而增加，且在高速拉伸时也未出现迟滞现象。图 3-9 (c) - (d) 为不同拉伸倍率下 PAC-FP 纤维的应变传感。可以看出无论在低拉伸比还是高拉伸比下往复拉伸，PAC-FP 纤维每个循环的  $\Delta R/R_0$  数值都是十分接近，拉伸比（1%至 200%）的增加会使  $\Delta R/R_0$  从 0.6% 增加至 170%。为了进一步分析 PAC-FP 纤维的传感性能，选择通过拟合  $\Delta R/R_0$  曲线的方式计算敏感系数（GF）与应变之间的关系，如图 3-9 (e) 所示。根据 GF 值的变化率可将应变区域划分为三段，可以看出随着应变量的提升 GF 值从 1.01 升高至 2.08，这证明了 PAC-FP 纤维具有较高的灵敏度。如图 3-9 (f) 为 PAC-FP 纤维的多次循环拉伸应变传感。可以得到，在五十次的循环拉伸传感测试中，PAC-FP 凝胶纤维前五次的  $\Delta R/R_0$  与最后五次的  $\Delta R/R_0$  差值在 5% 以内。PAC-FP 纤维具有出色的应变传感稳定性，这也赋予了 PAC-FP 更广阔的应用潜力。

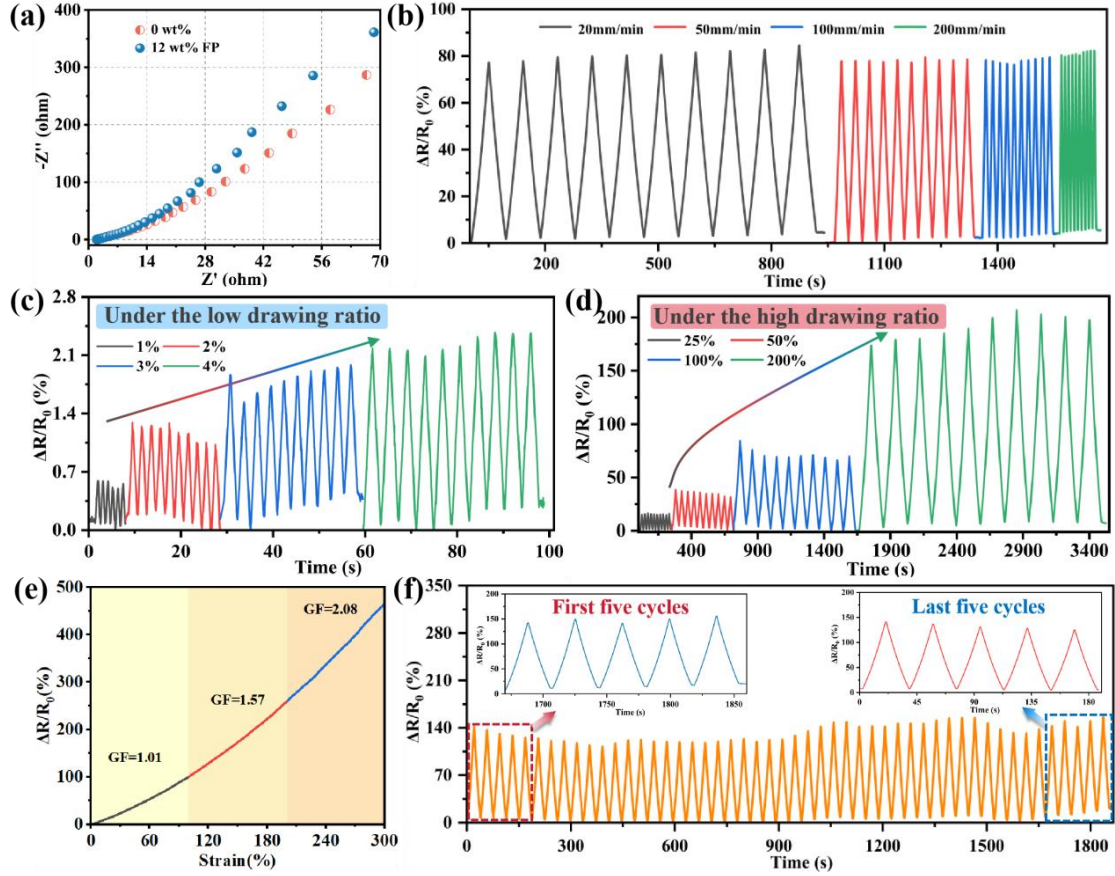


图 3-9 (a) PAC 纤维与 PAC-FP 纤维的交流阻抗, (b) 不同拉伸速率下 PAC-FP 纤维的应变传感, (c) (d) 不同拉伸倍率下 PAC-FP 纤维的应变传感, (e) PAC-FP 纤维在不同拉伸倍率下的 GF, (f) PAC-FP 纤维的多次循环拉伸应变传感

Fig. 3-9 (a) AC impedance of PAC fibers and PAC-FP fibers, (b) strain sensing of PAC-FP fibers at different tensile rates, (c) (d) strain sensing of PAC-FP fibers at different tensile rates, (e) GF of PAC-FP fibers at different tensile rates, and (f) multiple cyclic tensile strain sensing of PAC-FP fibers

为了进一步证明 PAC-FP 纤维在柔性电子器件中的实用性,选择将纤维进一步应用于人体关节运动检测,如图 3-10 所示。图 3-10 (a) 为贴附于指关节上 PAC-FP 纤维在不同弯曲角度下的  $\Delta R/R_0$ 。PAC-FP 凝胶纤维的电信号变化程度随指关节弯曲角度的增加而增加,当指关节从  $90^\circ$  到  $0^\circ$  伸直过程时,电学信号基本恢复至初始状态。此外,我们还应用 PAC-FP 凝胶纤维记录了人体其他多个部位运动时的传感性能,如图 3-10 (b) 所示。无论在大应变还是小应变下, PAC-FP 凝胶纤维均表现出良好的应变传感性能,并且具有良好的传感稳定性。因此,具有良好应变传感性能的 PAC-FP 凝胶纤维有望为智能生命体征检测纺织品的构筑提供一种新思路。

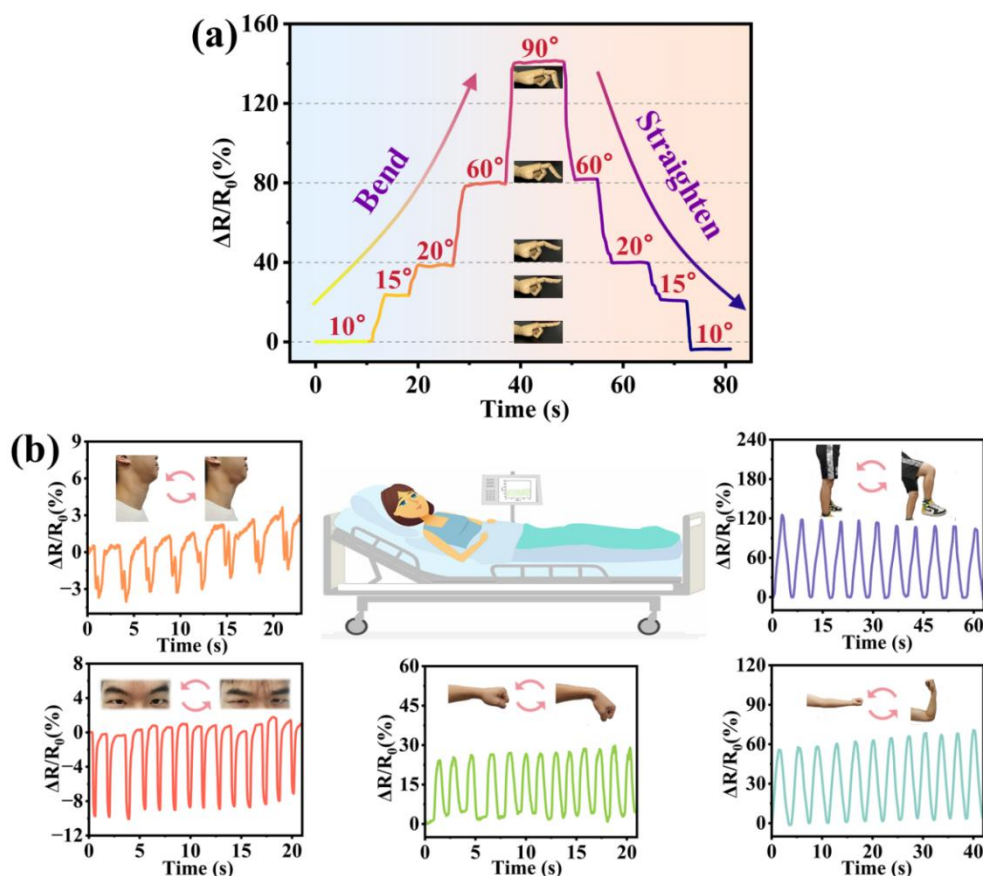


图 3-10 (a) 贴附于指关节上 PAC-FP 纤维在不同弯曲角度下的  $\Delta R/R_0$ , (b) PAC-FP 纤维用于监测人体不同部位运动的应变传感性能 (喉结, 眉梢, 手腕, 肘关节, 膝关节)

Fig. 3-10 (a)  $\Delta R / R_0$  of PAC-FP fibers at different bending angles, (b) PAC-FP fibers for strain sensing performance of different parts (laryngnode, brow, wrist, elbow, knee)

### 3.3.6 PAC-FP 纤维的自修复性能

离子导电材料应用过程中会受到外力的作用而产生微裂纹或断裂。因此,自愈合性能的电学稳定性至关重要。如图 3-11 为 PAC-FP 纤维的自愈合测试。如图 3-11 (a) PAC-FP 所示,当纤维切断时电阻急剧升高处于断路状态,随后将切断的两段纤维重新接触后,电阻在一瞬间恢复至初始值。这证明了 PAC-FP 离子导电凝胶纤维电自愈能力优异。为了进一步观察分析 PAC-FP 的自愈合能力,我们选择制备 PAC-FP 凝胶,将其用刀片切开后重新贴在一起,通过光学显微镜记录不同时间段裂纹的恢复情况,如图 3-11 (b) 所示。可以观察到经过 48 h 的自愈合后, PAC-FP 凝胶中间的裂纹明显变浅。为了进一步测试自愈合后的 PAC-FP 离子导电凝胶纤维的传感实用性,选择将纤维切断后重新黏附在假人手指上,通过电信号变化检测假人手指关节的运动,如图 3-11 (c) 所示。当假人手指弯曲

时,  $\Delta R/R_0$  增加 140%, 当手指伸直时,  $\Delta R/R_0$  减小重新恢复 140%。经历了自愈合的 PAC-FP 纤维与切割前 PAC-FP 纤维显示出几乎相同的  $\Delta R/R_0$  变化趋势, 进一步证明了 PAC-FP 纤维具有好的自愈合性能和电稳定性, 这也更有利于其使用周期延长和实际传感应用的安全性。

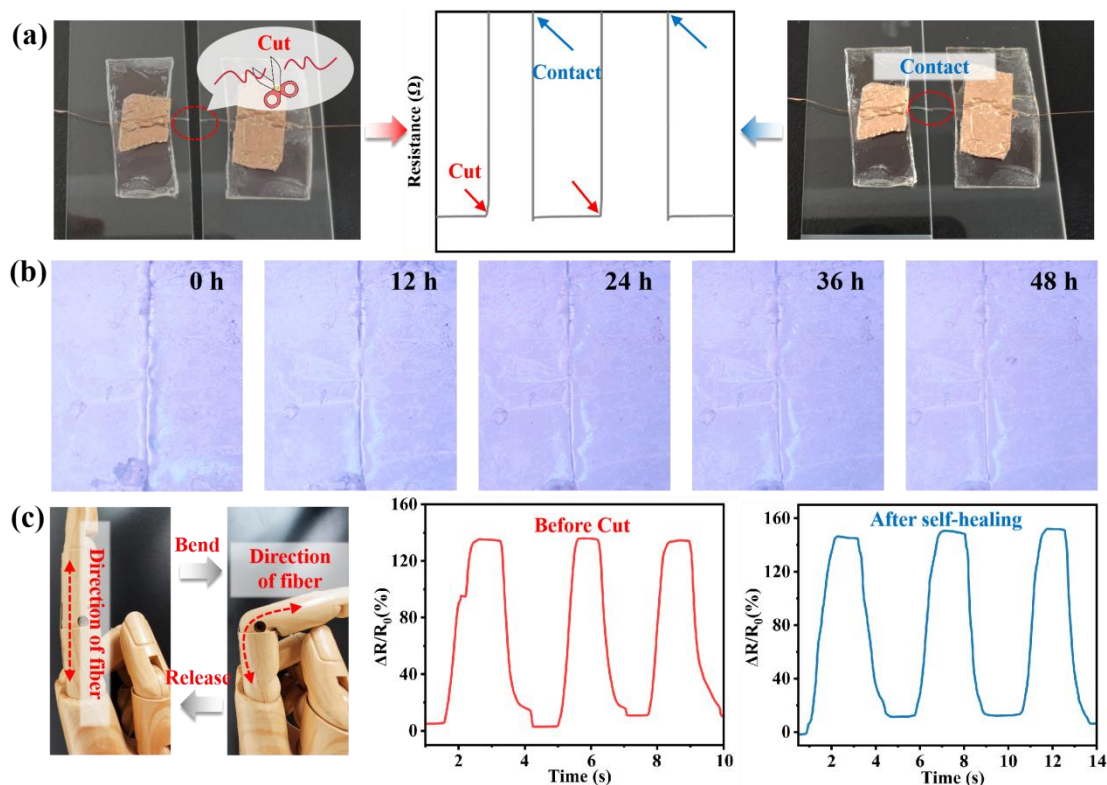


图 3-11 (a) PAC-FP 纤维自愈合过程电学性能变化检测, (b) PAC-FP 凝胶自愈合的显微镜照片, (c) 切割前和自愈后 PAC-FP 纤维应用于检测手指弯曲-伸直运动的  $\Delta R/R_0$  变化

Fig. 3-11 (a) Detection of electrical properties in the self-healing process of PAC-FP fibers, (b)

Micrographs of the self-healing of PAC-FP gel, (c) pre-cutting and post-self-healing PAC-FP

fibers were used to detect  $\Delta R / R_0$  changes in bending-extension motion of fingers

### 3.3.7 PAC-FP 纤维的高低温稳定性

为了分析 PAC-FP 纤维的环境稳定性, 选择对纤维的 DSC、TG 进行测试分析, 如图 3-12 所示。根据如图 3-12(a)可以看出, 在  $-70^{\circ}\text{C}$  到  $80^{\circ}\text{C}$  区间内, PAC-FP 凝胶纤维的 DSC 曲线基本为一条平直的直线, 仅在  $-15^{\circ}\text{C}$  附近存在一个微弱的吸热峰。当温度进一步增加至  $72^{\circ}\text{C}$  时, DSC 曲线出现一个较明显的吸热峰。 $-15^{\circ}\text{C}$  的出现的微弱吸收峰可能是因为 PAC-FP 离子凝胶中分子链的松弛导致的。当温度进一步增加至  $72^{\circ}\text{C}$  时, DSC 曲线出现一个较明显的吸热峰, 可能是由于 PAC-FP 纤维中结合水的升华导致。图 3-12 (b) 为 PAC-FP 纤维的 TG 曲线。可

以看到在 70°C 附近, PAC-FP 凝胶纤维具有一个较为明显的失重峰, 这一结果与 DSC 数据相匹配。TG 温度为 100°C 时, PAC-FP 凝胶纤维的质量保留率仍然达到 94.6%。

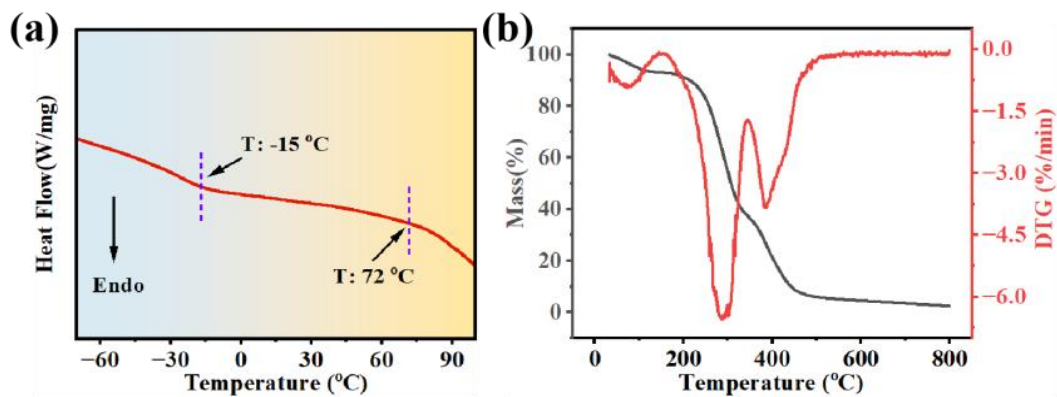


图 3-12 (a) PAC-FP 纤维的 DSC 曲线, (b) PAC-FP 纤维的 TG 曲线

Fig. 3-12 (a) DSC curve of PAC-FP fibers, (b) TG curve of PAC-FP fibers

为了直观的展示 PAC-FP 凝胶纤维的高低温稳定性, 我们把凝胶纤维分别置于 -50°C 和 90°C 的环境中存放 24 h, 随后对不同储存条件下的纤维进行加捻和拉伸 (d)。结果表明, 高低温处理后的纤维仍然保持着柔韧性和可拉伸性, 在加捻和拉伸过程中并未发生断裂。良好的高低温稳定性使得 PAC-FP 凝胶纤维在智能纺织品中的应用成为可能。

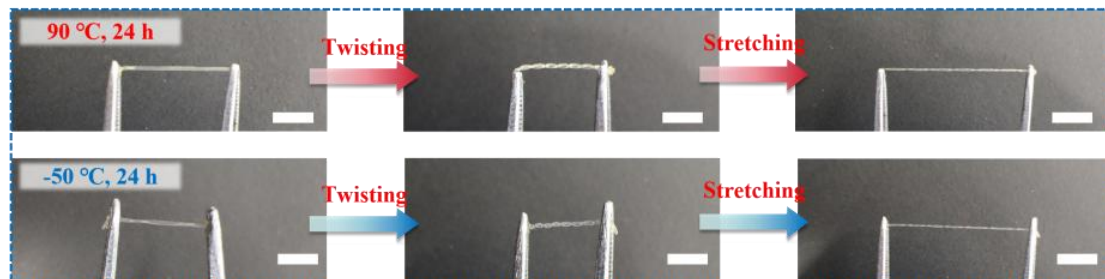


图 3-13 PAC-FP 纤维在低温 (-50°C) 和高温 (90°C) 环境中 24 h 处理后的可加捻性与拉伸性

Fig. 3-13 Twiability and stretchability of PAC-FP fibers after 24 h treatment at low temperature (-50°C) and high temperature (90°C)

### 3.4 本章小结

本章选用可聚合低共熔溶剂丙烯酸-氯化胆碱 (AA-ChCl) 为溶剂溶解羽毛多肽 (FP), 以 PEGDA 为交联剂、2-羟基-4'- (2-羟乙氧基) -2-甲基苯丙酮为引发剂, 采用紫外光引发原位聚合法构建了非水基离子导电弹性纤维。分别探究了羽毛多肽 (FP)、交联剂 PEGDA 用量对纤维应力应变的影响, 对最优 FP、

PEGDA 用量的 PAC-FP 纤维进行形貌、力学性能、传感性能、自愈合性能和稳定性等性能进行测试分析。主要结论如下：

(1) 丙烯酸-氯化胆碱能够作为羽毛多肽的一种良溶剂，其溶解度为 12% 以上。

(2) 含有活性基团多肽分子链 (FP) 的加入为 PAA-ChCl 聚合物网络增加了多重氢键，在保证优良断裂强力 (RH=65%，1.2 MPa) 的同时提升离子凝胶的断裂伸长率 (RH=65%，650%)。FP 的加入为 PAA-ChCl 聚合物网提供了润滑增塑作用，测试结果表明纤维在较低形变率 (300%) 下表现出良好的阻尼性能。

(3) PAC-FP 纤维良好的离子导电性使其适用于多种模式下的应变传感，GF 值可根据实际的应变率发生动态变化 (从 1.01 升高至 2.08)，在手指、手腕、手肘、膝盖弯曲监测中表现出良好的稳定性和灵敏性。

(4) 得益于非水基 PAC-FP 网络中大量的多重氢键，其在室温下表现出良好的自愈合性能。经过 48 h 的自愈合，PAC-FP 凝胶表面的切痕明显淡化。在测试假人手指应变传感的过程中发现自愈合后的 PAC-FP 纤维和未经自愈合的 PAC-FP 纤维具有相同的电阻变化率。

(5) 本章中选用聚四氟乙烯管作为纤维模具，依然存在生产效率低下的问题，不利于离子凝胶纤维的规模化制备及产业化应用。

## 第 4 章 微流控技术制备羽毛蛋白肽离子凝胶弹性纤维及性能研究

### 4.1 引言

导电凝胶纤维具有三维网络状微观结构,与传统导电弹性纤维相比具有优良的柔性、弹性和生物相容性<sup>[105-107]</sup>,因而在柔性可穿戴电子设备、软体机器人及人造皮肤等领域具有潜在的应用价值。现阶段,导电凝胶纤维的构筑方法主要包括模具法<sup>[13,14]</sup>和 3D 打印等<sup>[15,16]</sup>。尽管该领域的研究已取得了重要进展但依然存在生产效率不足、难以实现宏量化制备的问题,进而限制其产业化发展和应用。

微流控是在微观尺寸下操控复杂流体的技术,具有典型的微尺寸效应。微通道的尺寸较小(微米级),因而其比表面积较大,具有快速传质传热、精确操控、易于并行放大、高度可控和连续化生产等特点。微流控纺丝是基于微流控的微纳纤维生产技术,可将物理牵伸与化学反应相结合,与传统方法相比具有可精准操控、连续化、绿色环保等优势,因而在功能微纳纤维的设计和宏量化制备等领域具有广泛应用<sup>[17,18]</sup>。

因此,本章基于微流控纺丝技术,以甲基丙烯酸(MAA)/氯化胆碱(ChCl)型的可聚合低共熔溶剂(PDES)为单体和溶剂,以水解羽毛蛋白肽(HFP)为增强体,通过紫外光引发自由基聚合,实现 PMAC-HFP 导电凝胶纤维的可控和连续化制备,生产速度可达 2.56 m/h。更易溶的水解羽毛蛋白肽为 PDES 体系提供了更高的氢键交联密度,提高了 PMAC-HFP 纺丝液的粘度,而疏水性 MAA 更易有利于抵御环境水分对 PMAC-HFP 体系内氢键的破坏,保证了微流控纺丝过程中对 PMAC-HFP 纺丝液高粘度下的剪切变稀特性。随后本章对 PMAC-HFP 纤维的力学性能、应变传感、自修复等性能进行了研究。本研究拓展了导电凝胶纤维的生产工艺,促进了废旧羽毛绒的高值化应用,为功能凝胶纤维的高效制备、宏量化生产及产业化应用提供了新思路。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂

实验试剂由表 4-1 列出。

表 4-1 实验试剂

Table 4-1 Experimental reagents

| 名称                         | 规格            | 生产厂家            |
|----------------------------|---------------|-----------------|
| 氯化胆碱 (ChCl)                | 98%           | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 甲基丙烯酸 (MAA)                | >98%          | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 水解羽毛蛋白肽 (HFP)              | 分子量~1000, 98% | 陕西富尔邦生物科技有限公司   |
| 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)           | 平均分子量~200     | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 2-羟基-4'- (2-羟乙氧基) -2-甲基苯丙酮 | 98%           | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

### 4.2.2 实验仪器

实验仪器由表 4-2 列出。

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instrument

| 设备名称         | 型号           | 生产厂家         |
|--------------|--------------|--------------|
| 集热式恒温加热磁力搅拌器 | DF-101S 型    | 巩义市予华仪器有限公司  |
| 电子天平         | CP-214 型     | 上海市奥豪斯仪器有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱    | DHG-0953A 型  | 上海索谱仪器有限公司   |
| 体视显微镜        | JSZ6S        | 江南永新光学有限公司   |
| 大功率 LED 紫光灯  | 300 W        | 深圳市成建达光电商行   |
| 扫描电子显微镜/能谱仪  | S-4800       | 日本日立公司       |
| 万用拉伸试验仪      | PT-1198GTD-C | 东莞市宝大仪器有限公司  |
| 数字式万用表及数据采集器 | DAQ6510      | 吉时利吉时利仪器公司   |

### 4.2.3 实验过程

#### 4.2.3.1 ChCl/MAA 型 PDES 的制备

ChCl 在 65℃下真空干燥 2 h, 将 ChCl 和 MAA 以 1:2 摩尔比混合, 将混合物在氮气保护下 90℃加热 3 h, 至形成均匀的澄清透明溶液。将制备的 ChCl/MAA 型 PDESs 保存在真空干燥器中等待进一步使用。

#### 4.2.3.2 微流控纺丝法制备 PDES-HFP 纤维的制备

将羽毛蛋白肽加入 ChCl/MAA 型 PDES 中, 并于 60℃搅拌至溶解 (羽毛蛋白肽质量百分比分别为 36 wt%)。将交联剂 PEGDA 和光引发剂 2959 加入到上述溶液中, 室温搅拌均匀后得到微流控纺丝溶液 (PEGDA 的加入量为 PDES 质

量的 1 wt%，光引发剂 2959 的加入量为 PDES 质量的 7.5 wt%）。以上述纺丝溶液为原料，在 UV 光下进行微流控纺丝。纺丝液受到外力作用牵伸，并在 UV 光照下快速聚合，采用旋转式收集器旋转收集微流控纺丝纤维。收集样品，保存于干燥器中。纺丝液流速为 1 mL/min，微流控纺丝箱环境湿度为 46%，温度为 26°C，针头距接收器的距离为 70 mm。

#### 4.2.4 测试与表征方法

##### 4.2.4.1 形貌分析

参考 2.2.4.1 测试方法进行测试。

##### 4.2.4.2 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet iS50, 美国 Thermal Scientific 公司) 选用透射模式对样品的化学基团进行分析，扫描范围 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 20 次。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700, 美国 Thermal Scientific 公司) 选用反射模式对样品的化学基团进行分析，扫描范围 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 32 次。

##### 4.2.4.3 力学性能

参考 2.2.4.3 测试方法进行测试。

##### 4.2.4.4 传感性能

参考 2.2.4.4 测试方法进行测试。

##### 4.2.4.5 自修复性能测试

用锋利的手术刀在凝胶表面切出裂痕，然后将其置于环境湿度为  $80\pm3\%$  的环境自修复，期间采用体视显微镜观察凝胶裂纹的愈合情况。在室温环境下将纤维切出裂纹后置于雾化加湿器下，采用体视显微镜观察水蒸气对自修复性能的影响。雾化加湿环境下湿度为 94%。

##### 4.2.4.6 流变性能测试

采用德国 Haake Mars60 流变仪对纺丝液的剪切速率与粘度关系进行分析 ( $25^\circ\text{C}$ ，20 mm 直径平行板，剪切速  $\dot{\gamma}$  变化范围为  $0.01\sim1000\text{ s}^{-1}$ )。采用振荡模式 (1 Hz) 对纺丝液的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  进行测试分析 ( $25^\circ\text{C}$ ，20 mm 直径平行板，剪切力范围为  $1\sim10000\text{ Pa}$ )。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 微流控纺丝制备 PMAC-HFP 纤维

为解决传统模板法制备离子凝胶纤维效率低，不利于产业化制备的问题，本章选择生产工艺更为成熟、高效的水解羽毛蛋白肽为原料，采用微流控纺丝技术，基于微流控技术高比表面积、高传热传质效率、高可控性及连续化等特点，以 PDES 为溶剂（ChCl 为氢键受体，MAA 为氢键供体），以 PEGDA 为化学交联剂，基于 PMAC-HFP 的剪切变稀特性，实现 PMAC-HFP 纤维的原位、快速和连续化制备，为废旧羽毛绒的高值化应用和功能凝胶纤维的宏量制备提供理论依据。如图 4-1 所示，在紫外光照射下，MAA 在纺丝过程中发生自由基聚合，形成凝胶纤维。其中，ChCl 中的羟基可与 PMAA 分子链形成氢键相互作用，赋予凝胶纤维较高的力学性能。此外，HFP 分子中含有大量游离的羟基、氨基和羧基，一方面可作为氢键供体，提高 ChCl/MAA 型 PDES 的稳定性，另一方面也可与 PMAA 分子链形成氢键相互作用，进而提高纤维的力学性能。

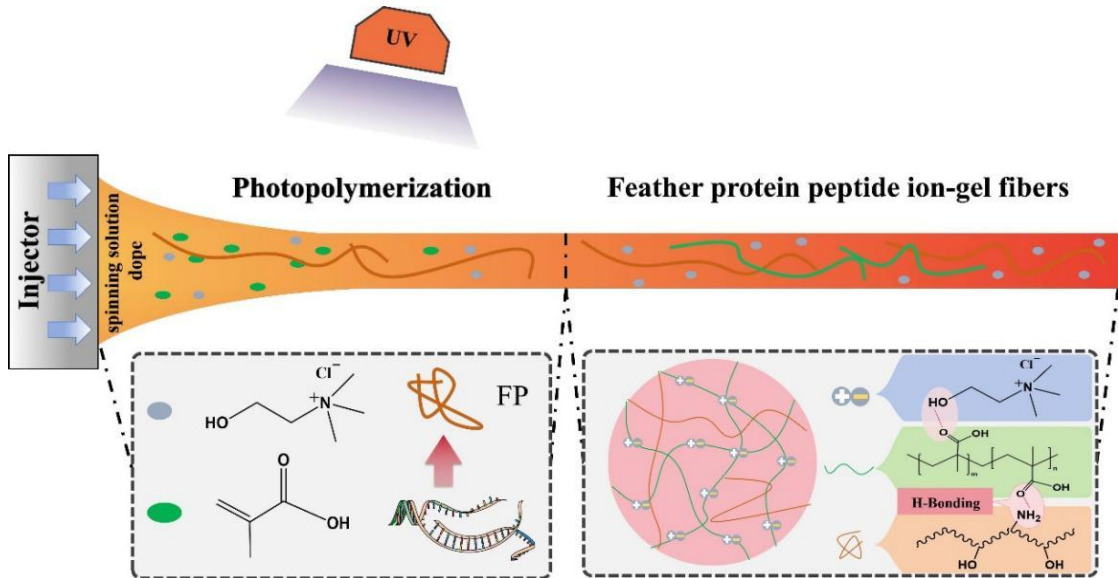


图 4-1 微流控纺丝制备 PMAC-HFP 纤维示意图

Fig. 4-1 Schematic representation of the PMAC-HFP fibers prepared by microfluidic spinning

微流控纺丝是基于微流控的微纳纤维生产技术，与传统方法相比具有可精准操控、连续化、绿色环保等优势。基于微流控纺丝技术，可实现 PMAC-HFP 纤维的连续化生产，生产速率为 2.56 m/h，如图 4-2 所示。



图 4-2 微流控纺丝制备 PMAC-HFP 纤维的光学照片

Fig. 4-2 Optical photographs of the PMAC-HFP fibers prepared by microfluidic spinning

#### 4.3.2 HFP 浓度对纺丝溶液理化特性的影响

首先研究了 HFP 的含量对 ChCl/MAA 型 PDES 溶液理化特性的影响,如图 4-3 (a) 所示,室温下 ChCl/MAA 型 PDES 溶液稳定性较差 (HFP 浓度为 0 wt%), 其中 ChCl 易结晶析出, 使得溶液透光率下降。而 HFP 分子中含有大量游离的氨基、羧基和羟基, 因而可作为氢键供体, 提高 ChCl-MAA 型 PDES 体系的氢键密度, 进而提高其在室温下的稳定性, 使体系逐渐转变为均一透明溶液。且 HFP 可以与 PMAA 的分子链形成氢键相互作用, 随着 HFP 含量逐渐增加 (6 wt%、12 wt%、18 wt%、24 wt%), 体系内氢键密度逐渐增加, 导致 ChCl-MAA 型 PDES 溶液粘度逐渐增加, 且颜色逐渐加深。当 HFP 含量为 36 wt% 时, 体系粘度继续增加, 溶液具有剪切变稀特性, 为后续微流控纺丝奠定了基础。如图 4-3 (b-e) 所示, HFP 比 FP 更易溶于 PDES 中, 为 PDES 体系提供了更高的氢键交联密度, 从而达到提高 PMAC-HFP 粘度的目的。而 MAA 比 AA 的疏水性更强, 更易有利于抵御环境水分对 PMAC-HFP 体系内氢键的破坏, 保证了微流控纺丝过程中对 PMAC-HFP 纺丝液的高粘度特性。当 HFP 含量过高 (42 wt%) 时, 体系粘度过大, 难以进行操作。因此, 采用 36 wt% 的 PMAC-HFP 溶液进行纺丝。

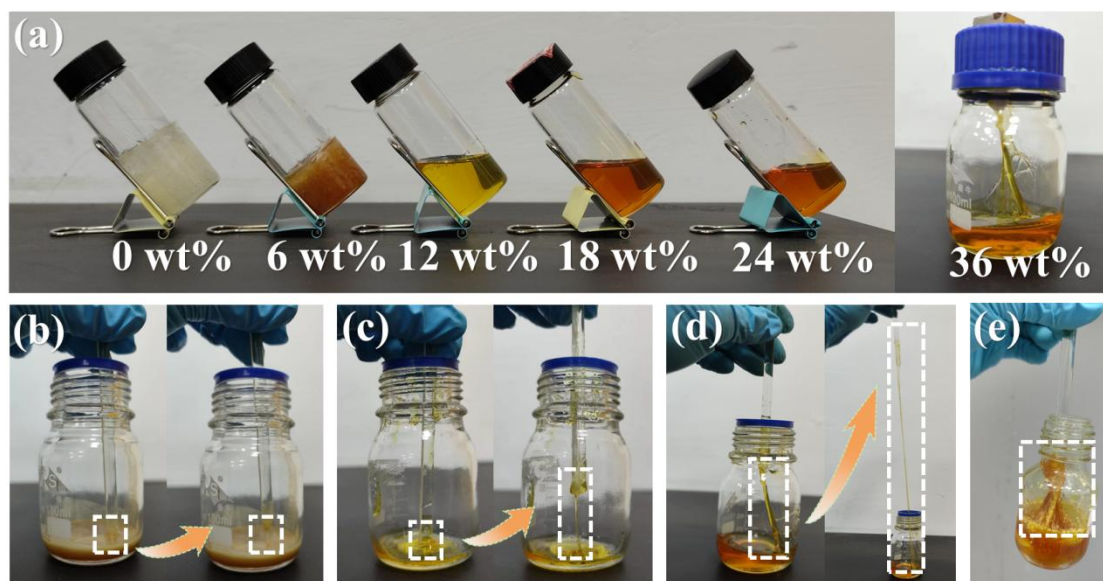


图 4-3 (a) 不同 HFP 含量下 PMAC-HFP 纺丝液光学照片, 不同纺丝液牵伸照片: (b) 12 wt% PAC-FP (第三章) (c) 36 wt% PAC-HFP (d) 36 wt% PMAC-HFP (e) 42 wt% PMAC-HFP 纺丝液牵伸照片

Fig. 4-3 (a) Optical photo of PMAC-HFP Pool at different HFP content, stretch of different spinning solutions: (b) 12 wt% PAC-FP (Chapter 3) (c) 36 wt% PAC-HFP (d) 36 wt% PMAC-HFP (e) 42 wt% PMAC-HFP

为验证 PMAC-HFP 溶液的剪切变稀特性, 采用旋转流变仪进一步研究了 36 wt% 的 PMAC-HFP 纺丝液的粘度随剪切速率的变化情况。图 4-4 (a) 表明, 纺丝液的剪切应力随剪切速率的提高逐渐增加, 粘度随着剪切速率的提高逐渐降低。图 4-2 (b) 表明, 在低剪切应力下, 纺丝液的  $G''$  和  $G'$  不变; 随着剪切应力提高, 粘度模量 ( $G''$ ) 和弹性模量 ( $G'$ ) 逐渐增加, 且  $G''$  始终高于  $G'$ 。这些结果表明, PMAC-HFP 溶液具有剪切变稀特性, 为其后续在微流控纺丝领域的应用提供了理论依据。

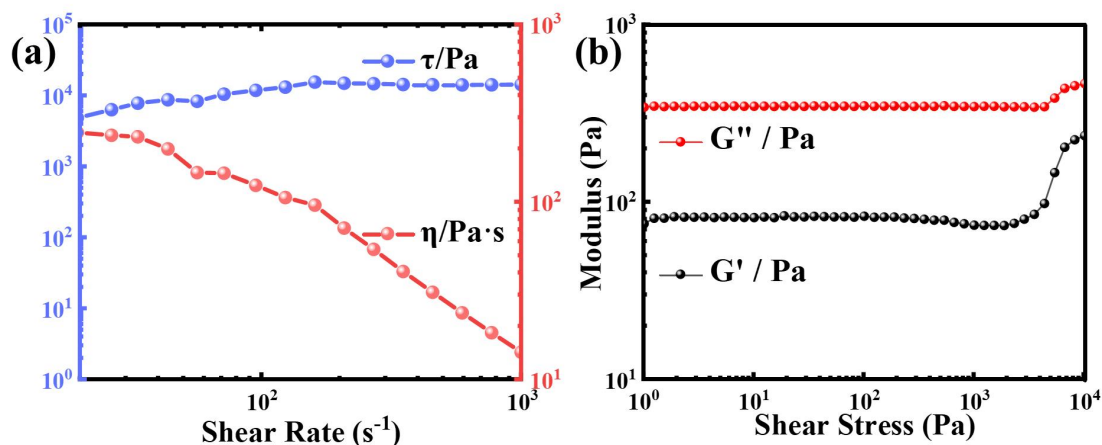


图 4-4 36 wt%的 PMAC-HFP 流变测试 (a) 剪切应力与剪切速率关系图 (b) 剪切应力与  $G''$  和  $G'$  关系图

Fig. 4-4 (a) Figure of shear stress and shear rate (b) Plot of shear stress and  $G''$  and  $G'$

#### 4.3.3 PMAC-HFP 纤维的化学组成及微观结构

采用 FT-IR 对 PMAC-HFP 纤维的化学组成进行了测试。图 4-5 (a) 为 ChCl、MAA 和 PDES 的红外光谱。从 PDES 图谱中可以观测到  $1705\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-C=O}$  峰和  $1635\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-C=C-}$  峰, 表明 AA 中  $\text{-C=O}$  和  $\text{-C=C-}$  基团被成功引入 PDES 中。另一方面, 原本  $\text{-OH}$  峰从  $3456\text{ cm}^{-1}$  偏移至  $3438\text{ cm}^{-1}$  处, 也进一步证明了 PDES 中氢键的生成。为进一步分析 HFP 加入后对体系内氢键的影响, 选择采用反射模式对纤维进行分析。图 4-5 (b) 为 36 wt% 的 PMAC-HFP 和 12 wt% 的 PMAC-HFP 纤维的红外光谱。其中, 当 HFP 的含量由 12 wt% 增加到 36 wt% 时, 原本  $3320\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{-OH}$  峰向低波数偏移, 同时在  $\text{-NH}_2$  的特征峰  $3220\text{ cm}^{-1}$  的峰强增加, 这表明 HFP 含量的增加有助于体系内氢键的生成。由此可以推断, HFP 分子可与 PDES 分子间形成氢键, 丰富了聚合物网络中的氢键种类, 为 PMAC-HFP 纤维的高强度和高自修复性能提供了理论依据。

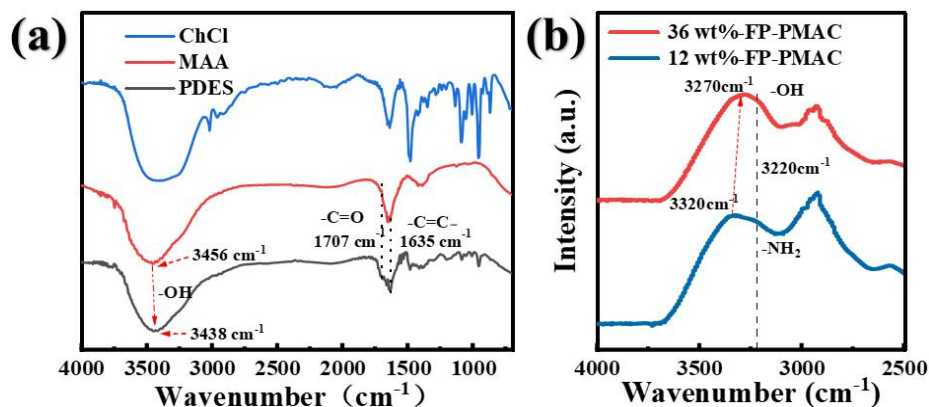


图 4-5 (a) ChCl、MAA 及 PDES 的红外光谱（透射模式），(b) 36 wt%和 12 wt%的 PDES 凝胶纤维的红外光谱（反射模式）

Fig. 4-5 (a) Infrared spectrum (transmission mode) of ChCl, MAA and PDES, (b) Infrared spectrum of PDES gel fibers of 36 wt% and 12 wt% (reflection mode)

进一步采用 SEM 观察了 PMAC-HFP 纤维的微观结构。如图 4-6 所示 PMAC-HFP 纤维纵向表面连续光滑、横截面规则平整，纤维直径为  $157\ \mu\text{m}$ 。微观下 PMAC-HFP 纤维表面出现沿纤维轴向规整分布的细密裂纹，可能为光聚合过程中 PMAA 分子链受到轴向牵引力导致。

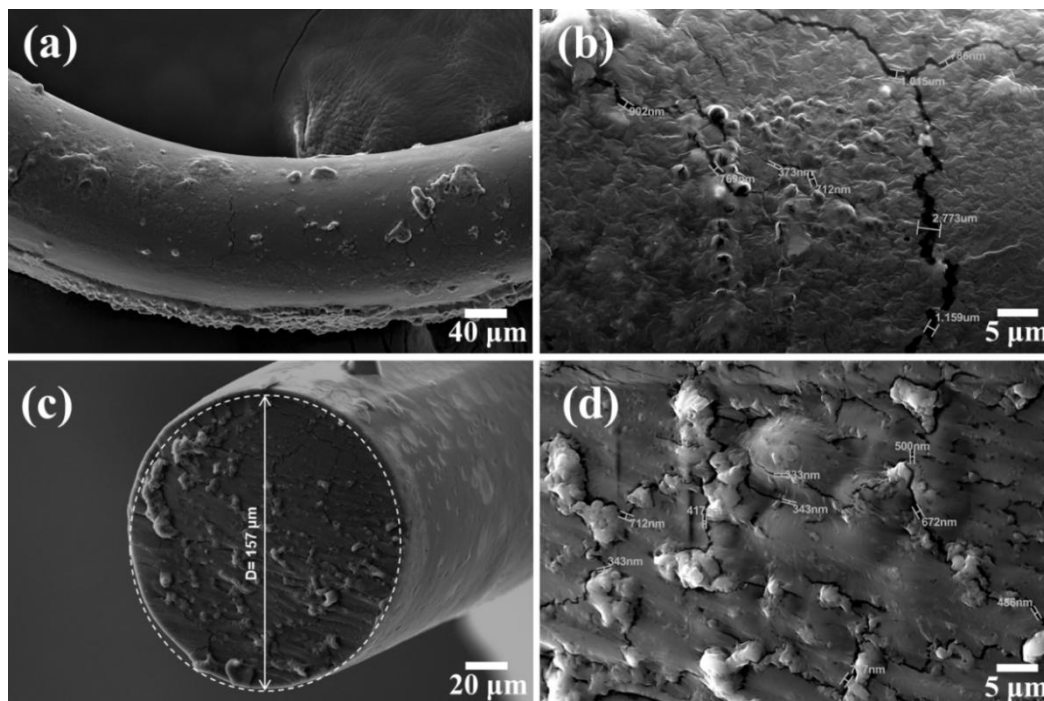


图 4-6 PMAC-HFP 纤维的 SEM 照片 (a) (b) 纵向表面 (c) (d) 横向截面  
Fig. 4-6 SEM photo of (a) (b) longitudinal surface (c) (d) transverse section of the PMAC-HFP fiber

#### 4.3.4 PMAC-HFP 纤维的力学性能

首先研究了环境湿度对所得 PMAC-HFP 纤维力学性能的影响。如图 4-7 所示, 将所得 PMAC-HFP 纤维在 RH=30% 环境下平衡 24 h 后, 其力学性能较差, 拉伸强度为 4.65 MPa, 断裂伸长率为 6.81%。这可能是由于凝胶分子中极性基团密度过大, 分子运动受限, 使凝胶纤维表现出脆性。随着环境湿度的提高, PMAC-HFP 纤维的拉伸强度和断裂伸长率均有明显提升, 将凝胶纤维在 RH=65% 环境下平衡 24 h 后, 其拉伸强度增加到 6.25 MPa, 断裂伸长率提高到 112.79%。这可能因为水分子的引入降低了凝胶纤维的网链密度, 提高了聚合物链段的运动能力, 同时水分子也能与凝胶网络生成氢键相互作用, 从而提高了其力学性能。将凝胶纤维在 RH=80% 环境下平衡 24 h 后, 其拉伸强度降低, 达到 3.81 MPa, 断裂伸长率提高到 661.82%。这可能是因为过量的水分子渗透进纤维后使得分子间的距离增加, 作用力减小, 破坏了原有体系中的氢键相互作用, 导致拉伸强度降低。

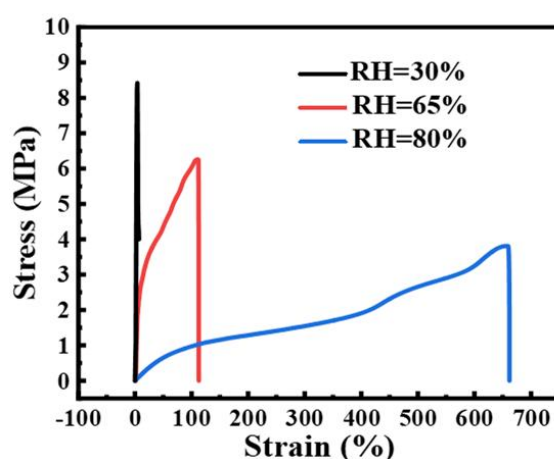


图 4-7 不同湿度下 PMAC-HFP 纤维的应力-应变曲线

Fig. 4-7 Stress-strain curves of PMAC-HFP fibers at different humidity

#### 4.3.5 PMAC-HFP 纤维的自修复性能

由于 PMAC-HFP 纤维分子内含有大量的氢键相互作用 (例如: HFP 分子中的羟基、氨基和羧基与 PMAA 分子链的羧基之间, ChCl 中的羟基与 PMAA 分子链的羧基之间), 基于氢键的动态/可逆断裂和重组特性, 可赋予 PMAC-HFP 纤维优良的自修复性能。如图 4-8 所示, 当 RH=80% 时, PMAC-HFP 纤维在室温下 6 h 后划痕开始自修复, 24 h 后划痕几乎完全消失。

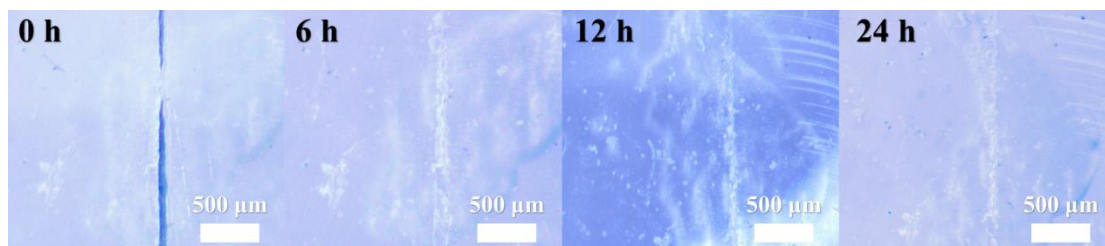


图 4-8 PMAC-HFP 纤维（室温,RH=80%）自修复过程

Fig. 4-8 Self-repair process of PMAC-HFP fibers (room temperature, RH = 80%)

提高环境湿度可有效提高 PMAC-HFP 纤维的自修复速率。如图 4-9 所示，采用雾化加湿下（室温，RH=94%），PMAC-HFP 纤维的自修复速率增加，室温下 0.5 min 后即可开始自修复，3 min 左右裂痕几乎完全消失。这可能是由于水分子的引入降低了凝胶纤维的网链密度，提高了分子链的运动能力，进而提高了其自修复性能。

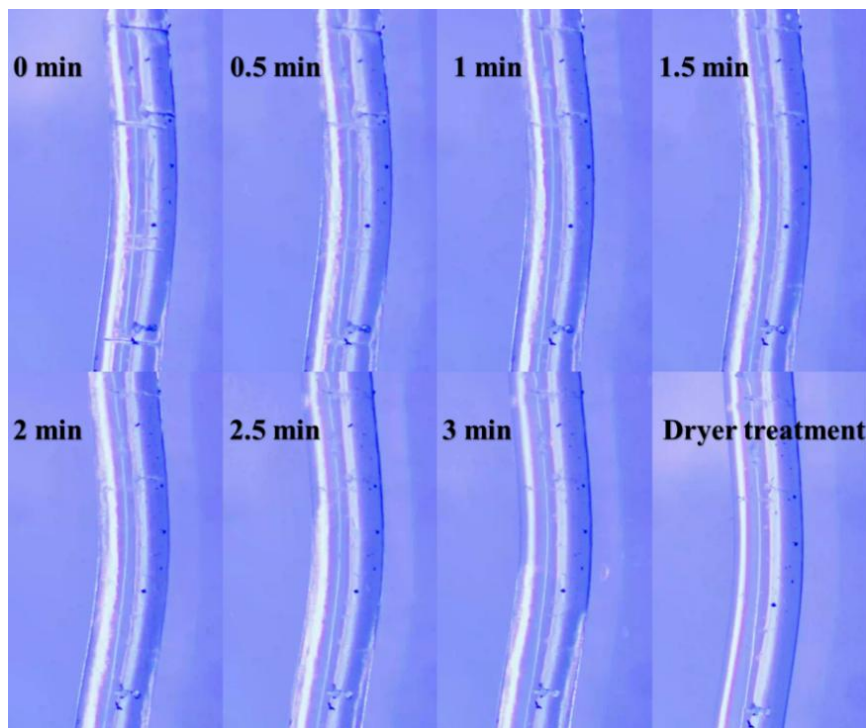


图 4-9 雾化加湿下 PMAC-HFP 纤维自修复过程（室温，RH=94%）

Fig. 4-9 Self-repair process of PMAC-HFP fiber under aerosol humidification (room temperature, RH = 94%)

#### 4.3.6 PMAC-HFP 纤维的传感性能

在此基础上，为验证 PMAC-HFP 纤维的传感性能，研究了其在不同程度和速率应变下电阻的相对变化率（ $\Delta R/R_0$ ）。如图 4-10（a）所示，在 20%-200%应

变范围内, 凝胶纤维表现出较稳定变化的 $\Delta R/R_0$ , 应变为 20% 时,  $\Delta R/R_0$  为 27%, 应变为 200% 时,  $\Delta R/R_0$  可达 244%。即便在微小应变 (1%-10%) 下,  $\Delta R/R_0$  仍具有明显差异, 例如当应变为 1%、2%、3%、5% 和 10% 时,  $\Delta R/R_0$  分别为 0.6%、1.3%、1.6%、3.3% 和 6.7%, 且具有较高的稳定性, 为其在高灵敏度电子设备领域的应用奠定基础。此外, 在不同的测试速度 (20-200 mm/min) (图 4-10 (b)) 下, 凝胶纤维也表现出稳定变化的 $\Delta R/R_0$ 。这些结果表明 PMAC-HFP 纤维具有优良的传感性能和信号稳定性, 为其在柔性可穿戴电子设备领域的应用提供了依据。

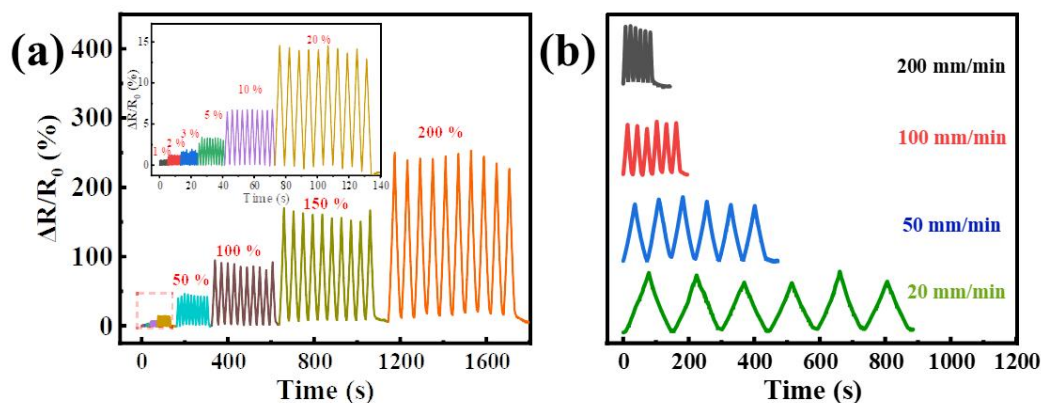


图 4-10 (a) 不同拉伸率和 (b) 不同拉伸速度下 PMAC-HFP 纤维的相对电阻变曲线

Fig. 4-10 (a) Relative resistance change curves of PMAC-HFP fibers at different tensile rates and (b) at different tensile velocities

为了探索 PMAC-HFP 纤维在柔性可穿戴电子设备领域的应用, 对其灵敏度进行了研究。如图 4-11 (a) 所示, 在 0-500% 的应变范围内, PMAC-HFP 纤维的 GF 值随着应变率的增加从 1.15 升高至 3.46。此外, 将 PMAC-HFP 纤维以 300 mm/min 的拉伸速度将其快速拉伸至 1%, 随后以同样的速度恢复至初始长度, 以此测量其响应时间和回复时间。结果如图 4-11 (b) 所示, 拉伸和回复过程中 PMAC-HFP 纤维的响应时间分别为 69 ms 和 130 ms, 表明该应变传感器具有较高的灵敏度, 为其在柔性可穿戴电子设备领域的应用提供了理论依据。

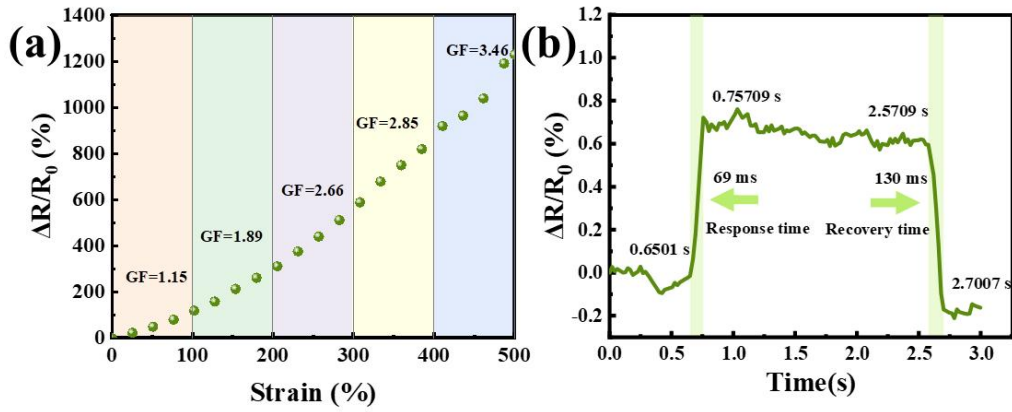


图 4-11 PMAC-HFP 纤维的 (a) GF 值、(b) 响应时间和 (c) 回复时间

Fig. 4-11 The (a) GF value, (b) response time, and (c) response time of the PMAC-HFP fibers

此外，为验证 PMAC-HFP 纤维在应变传感器领域的应用，将其附着于机器人的肘部、胯部和膝盖部，监测其  $\Delta R/R_0$  信号随不同部位弯曲运动的变化情况。如图 4-12 所示，当机器人的肘部、胯部和膝盖部运动时，PMAC-HFP 纤维表现出不同的  $\Delta R/R_0$  信号波形，其  $\Delta R/R_0$  分别为 23%、76% 和 48%，证明 PMAC-HFP 纤维具有优良的传感性能，在柔性可穿戴电子设备领域具有潜在应用。

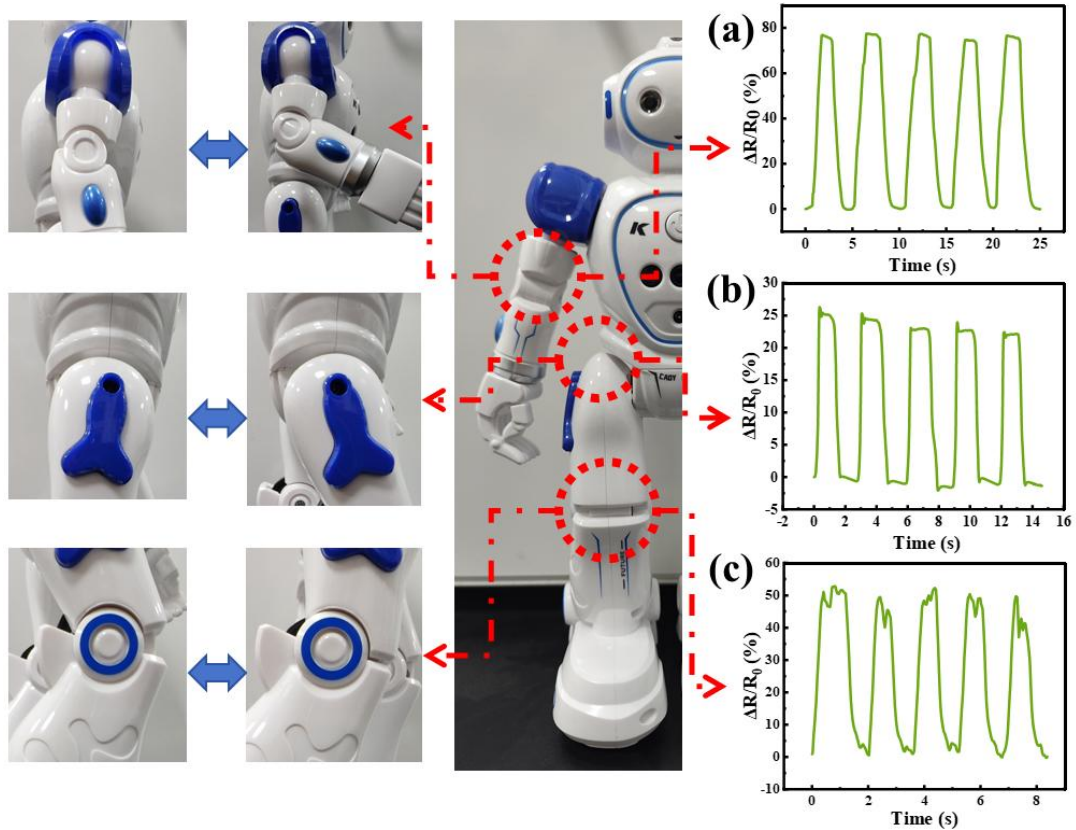


图 4-12 PMAC-HFP 纤维用于检测机器人 (a) 摆臂、(b) 扭转、(c) 行走时膝盖运动

Fig. 4-12 PMAC-HFP fiber is used to detect knee movement during robot (a) swing arm, (b) hip twisting, (c) walking

基于 PMAC-HFP 纤维传感性能、信号稳定性和灵敏度，因而可将其作为应变传感器，附着在人体的关节处（如：手指、手腕和手肘），用于监测人体不同部位的运动信号。如图 4-13 所示，不同部位的弯曲运动均会使传感器产生明显且稳定的 $\Delta R/R_0$ 信号变化。如图 4-13（a）所示，将 PMAC-HFP 纤维基应变传感器用于检测手指关节弯曲，随着弯曲角度增加， $\Delta R/R_0$  逐渐增大。例如，当弯曲角度分别为  $0^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$  和  $90^\circ$  时， $\Delta R/R_0$  分别为 0%、1.3%、7.1%、21.6% 和 37%。此外，如图 4-13（b）和（c）所示，在手腕和肘等关节弯曲运动时，PMAC-HFP 纤维基应变传感器的 $\Delta R/R_0$  分别稳定在 52% 和 211% 左右。综上所述，PMAC-HFP 纤维基应变传感器具有优良的传感特性、信号稳定性和灵敏度，可用于人体运动信号监测，在柔性电子和医疗设备等领域具有广阔的应用前景。

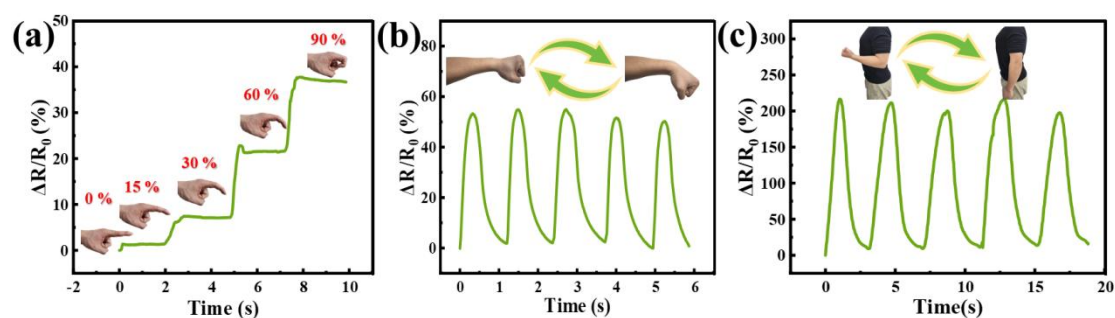


图 4-13 PMAC-HFP 纤维用于检测（a）不同角度的手指弯曲；（b）手腕弯曲；（c）肘部弯曲关节运动

Fig. 4-13 PMAC-HFP fibers are used to detect (a) finger bending at different angles; (b) wrist bending and (c) elbow bending joint movements

#### 4.4 本章小结

本研究基于微流控纺丝技术，实现了 PMAC-HFP 导电凝胶纤维的高效、可控和连续化制备。并将其作为应变传感器，用于人体运动信号监测。为废旧羽毛绒的高值化应用、功能凝胶纤维的高效制备、宏量化生产及产业化应用提供了新思路。主要结论如下：

（1）采用微流控，基于 PMAC-HFP 纺丝液的剪切变稀特性，可实现 PMAC-HFP 纤维的连续化生产，生产速率可达 2.56 m/h。

（2）基于 HFP 分子中大量游离的羟基、氨基和羧基，可与 PDES 形成氢键相互作用，从而提高凝胶纤维的力学性能。且 HFP 的含量与凝胶纤维的机械强度和断裂功呈正相关。

(3) 通过向 PMAC-HFP 凝胶网络中引入水分子,可有效降低凝胶纤维分子中极性基团的密度和网链密度,提高了聚合物链段的运动能力,同时水分子也能与凝胶网络生成氢键相互作用,从而提高其力学性能和自愈合性能,赋予 PMAC-HFP 纤维高强度(25°C且 RH=65%下拉伸强度 6.25 MPa)、高伸长率(25°C且 RH=80%下断裂伸长率 661.82%)和高自修复效率(RH=94%下 30 s 即可修复裂痕)。

(4) PMAC-HFP 纤维具有更高的灵敏度(GF 可达 3.46)和更优的响应性(响应时间分别为 69 ms 和 130 ms),因而可作为应变传感器,为新型柔性可穿戴电子器件的设计和开发提供了新思路。

## 第 5 章 结论与展望

### 5.1 结论

本课题提出以废弃羽毛绒为原料,分析其在 PDES 中的溶解现象以及羽毛微纤增强 PDES 基离子导电纤维的机理,制备获得具有良好断裂强力的羽毛微纤增强离子导电纤维;为促进羽毛基蛋白质与 PDES 有效结合,以期解决断裂伸长率差的问题,达到进一步增强 PDES 基离子导电纤维力学性能的目的,制备获得具有良好断裂伸长率且兼具良好断裂强力的羽毛多肽离子导电纤维;为实现羽毛基蛋白质 PDES 离子导电纤维的产业化应用,提供羽毛基蛋白质离子凝胶纤维连续化制备方案,选择进一步结合微流控技术,制备得到可宏量化生产的羽毛蛋白肽离子导电纤维。通过本论文的研究,具体结论如下:

(1) 基于氯化钙-氯化胆碱-丙烯酸,设计一种新型的可聚合低共熔溶剂体系( $\text{CaCl}_2$ -PDES),利用其对羽毛具有可控溶解、剥离作用及可聚合的特性,基于原位溶解、原位光聚合及羽毛微纤力学增强等策略,绿色高效一锅法制备了羽毛微纤力学增强的导电弹性纤维。 $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维作为应变传感器时具有良好的灵敏性,拉伸、回复的反应时间分别为 133 ms 和 172 ms, GF 变化区间为 0.78~1.44,均表明出良好的应变传感以人体关节运动检测效果。除此之外  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 体系表现出良好的自修复性能。但断裂伸长率较差,仅为 315%。

(2) 针对  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维断裂伸长差的问题,本章选择羽毛多肽为原料,拟达到让蛋白质中的氨基和羟基与 PAA 网络进一步有效结合。提纯后的羽毛蛋白多肽可以在 90°C 溶解于  $\text{ChCl-AA}$  基 PDES 中,为蛋白质中的氨基与 AA 中的羧基深度交联提供基础。实验表明,含有活性基团多肽分子链(FP)的加入为 PAA- $\text{ChCl}$  聚合物网络增加了多重氢键,在保证优良断裂强力(1.1 MPa)的同时提升离子凝胶的断裂伸长率(990%)。FP 的加入为 PAA- $\text{ChCl}$  聚合物网提供了增塑作用,纤维在较低形变率(300%)下表现出良好的阻尼性能。另一方面,相较于  $\text{CaCl}_2$ -羽毛/PDES 纤维, PAC-FP 纤维表现出更高灵敏度(1.01 至 2.08),在应变传感检测和人体关节运动检测均表现良好。但是本章中选用聚四氟乙烯管作为纤维模具,依然存在生产效率低下的问题,不利于离子凝胶纤维的规模化制备及产业化应用。

(3) 为进一步提高离子凝胶纤维生产效率, 促进凝胶纤维产业化制备, 本章基于微流控纺丝技术, 以甲基丙烯酸(MAA)/氯化胆碱(ChCl)型的可聚合低共熔溶剂(PDES)为单体和溶剂, 羽毛蛋白肽(HFP)为增强体, 通过紫外光引发自由基聚合, 实现 PMAC-HFP 导电凝胶纤维的高效、可控和连续化制备, 生产速度可达 2.56 m/h。由于 HFP 分子中含有大量游离的羧基、氨基和羟基, 可与 PDES 分子间形成氢键相互作用, 从而赋予 PMAC-HFP 纤维高强度(25°C 且 RH=65%下拉伸强度 6.25 MPa)、高伸长率(25°C 且 RH=80%下断裂伸长率 661.82%)和高自修复效率(RH=94%下 30 s 即可修复裂痕)。此外, 相较于 PAC-HFP 纤维, PMAC-HFP 纤维具有更优的灵敏度和响应性(GF 可达 3.46, 响应时间 69 ms, 回复时间 130 ms)。为离子凝胶纤维的设计和开发提供了新思路, 也为离子凝胶纤维产业化提供新方案。

## 5.2 展望

基于此本课题提出以废旧羽毛绒为原料, 分析了羽毛绒或羽毛基蛋白质衍生物在 PDES 中的溶解现象以及增强 PDES 基离子导电纤维的机理, 通过 UV 光聚合法制备了一系列的羽毛基离子凝胶纤维, 对其形貌、力学性能、自愈合性能、环境稳定性、传感性能进行了分析, 为羽毛绒基 PDES 离子导电纤维在智能纺织品领域的应用和产业化应用打下基础。但是由于时间有限, 仍有一些工作需要深入研究, 具体如下:

(1) 可将本课题的羽毛基蛋白离子凝胶纤维开发方案扩展应用于其他蛋白质离子凝胶纤维的研究。

(2) 继续探究微流控纺丝参数对 PMAC-HFP 纤维直径、形貌的影响, 进一步推进其产业化应用。

## 参考文献

- [1] Wang Z, Chen Z, Wang J, et al. Realization of an autonomously controllable process for atomic layer deposition and its encapsulation application in flexible organic light-emitting diodes[J]. *Optics Express*, 2023, 31(13): 21672-21688.
- [2] Zhang Z, Wang W, Jiang Y, et al. High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution[J]. *Nature*, 2022, 603(7902): 624-630.
- [3] Kotlowski C, Aspermair P, Khan H U, et al. Electronic biosensing with flexible organic transistor devices[J]. *Flexible and Printed electronics*, 2018, 3(3): 034003-034003.
- [4] Hu B, Sun H, Tian J, et al. Advances in flexible graphene field-effect transistors for biomolecule sensing[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 111218024-1218024.
- [5] Pan X, Wang Q, Guo R, et al. An adaptive ionic skin with multiple stimulus responses and moist-electric generation ability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(34): 17498-17506.
- [6] Wang H, Wang Z, Yang J, et al. Ionic gels and their applications in stretchable electronics[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2018, 39(16): e1800246.
- [7] Liang Y, Qiao L, Qiao B, et al. Conductive hydrogels for tissue repair[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(12): 3091-3116.
- [8] Ding Y, Sun H, Li Z, et al. Galvanic-driven deposition of large-area Prussian blue films for flexible battery-type electrochromic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 2868-2875.
- [9] Quy V H V, Kim K W, Yeo J, et al. Tunable electrochromic behavior of biphenyl poly (viologen)-based ion gels in all-in-one devices[J]. *Organic Electronics*, 2022, 100: 106395.
- [10] Parashar R K, Kandpal S, Bandyopadhyay P, et al. Flexible molecular electrochromic devices run by low-cost commercial cells[J]. *Advanced Optical*

- Materials, 2023, 11(14): 2202920.
- [11] Gong H, Li A, Fu G, et al. Ultrathin flexible electrochromic devices enabled by highly transparent ion-conducting films[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(16): 8939-8949.
- [12] Maurya S D, Singh A. Application and future perspectives of keratin protein extracted from waste chicken feather: A review[J]. Sustainable Chemical Engineering, 2024, 5(1): 32-46.
- [13] Wang X, Chen G, Cai L, et al. Weavable transparent conductive fibers with harsh environment tolerance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(7): 8952-8959.
- [14] Xia J, Luo J, Chang B, et al. High-Performance Zwitterionic Organohydrogel Fiber in Bioelectronics for Monitoring Bioinformation[J]. Biosensors, 2023, 13(1): 115.
- [15] Wei S, Qu G, Luo G, et al. Scalable and automated fabrication of conductive tough-hydrogel microfibers with ultrastretchability, 3D printability, and stress sensitivity[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(13): 11204-11212.
- [16] Wang Y, Wang Z, Wang Z, et al. Multifunctional electronic textiles by direct 3d printing of stretchable conductive fibers[J]. Advanced Electronic Materials, 2023, 9(4): 2201194.
- [17] Shi Y, Wu B, Sun S, et al. Aqueous spinning of robust, self-healable, and crack-resistant hydrogel microfibers enabled by hydrogen bond nanoconfinement[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 1370.
- [18] Liu J D, Du X Y, Hao L W, et al. Macroscopic self-assembly of gel-based microfibers toward functional nonwoven fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(45): 50823-50833.
- [19] Guo J, Yu Y, Wang H, et al. Conductive polymer hydrogel microfibers from multiflow microfluidics[J]. Small, 2019, 15(15): 1805162.
- [20] Pang W, Xu S, Liu L, et al. Thin-film-shaped flexible actuators[J]. Advanced Intelligent Systems, 2023, 5(8): 2300060.
- [21] Ahn J, Gu J, Choi J, et al. A Review of Recent Advances in Electrically Driven

- Polymer-Based Flexible Actuators: Smart Materials, Structures, and Their Applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(11): 2200041.
- [22] Lin F, Wang Z, Shen Y, et al. Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(46): 26442-26455.
- [23] Xia Y , Wu Y , Yu T ,et al.Multifunctional Glycerol-Water Hydrogel for Biomimetic Human Skin with Resistance Memory Function[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23) 21117-21125..
- [24] Wei J, Xie J, Zhang P, et al. Bioinspired 3D printable, self-healable, and stretchable hydrogels with multiple conductivities for skin-like wearable strain sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2952-2960.
- [25] Wei Y, Xiang L, Ou H, et al. MXene-based conductive organohydrogels with long-term environmental stability and multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135.
- [26] Cai H, Zhang D, Zhang H, et al. Trehalose-enhanced ionic conductive hydrogels with extreme stretchability, self-adhesive and anti-freezing abilities for both flexible strain sensor and all-solid-state supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144849.
- [27] Wang C, Liu Y, Qu X, et al. Ultra-stretchable and fast self-healing ionic hydrogel in cryogenic environments for artificial nerve fiber[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2105416.
- [28] Zhang Y, Lin X, Wang Z, et al. Multiple hydrogen bonds enable high strength and anti-swelling cellulose-based ionic conductive hydrogels for flexible sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148318.
- [29] Pang Q, Hu H, Zhang H, et al. Temperature-responsive ionic conductive hydrogel for strain and temperature sensors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(23): 26536-26547.
- [30] Liu H, Wang X, Cao Y, et al. Freezing-tolerant, highly sensitive strain and pressure sensors assembled from ionic conductive hydrogels with dynamic cross-links[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(22): 25334-25344.

- [31] Wang H, Yuan X, Zeng G, et al. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation[J]. *Advances in colloid and interface science*, 2015, 221: 41-59.
- [32] Liu H, Li Q, Zhang S, et al. Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(45): 12121-12141.
- [33] Liao H, Guo X, Wan P, et al. Conductive MXene nanocomposite organohydrogel for flexible, healable, low-temperature tolerant strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(39): 1904507.
- [34] Lin F, Wang Z, Shen Y, et al. Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(46): 26442-26455.
- [35] Li J, Ge S, Niu Y, et al. Intrinsically adhesive, conductive organohydrogel with high stretchable, moisture retention, anti-freezing and healable properties for monitoring of human motions and electrocardiogram[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 377: 133098.
- [36] Xue P, Valenzuela C, Ma S, et al. Highly Conductive MXene/PEDOT: PSS-Integrated Poly (N-Isopropylacrylamide) Hydrogels for Bioinspired Somatosensory Soft Actuators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(24): 2214867.
- [37] Wang J, Lin Y, Mohamed A, et al. High strength and flexible aramid nanofiber conductive hydrogels for wearable strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(2): 575-583.
- [38] Chen J, Wang X, Dao L, et al. A conductive bio-hydrogel with high conductivity and mechanical strength via physical filling of electrospinning polyaniline fibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128190.
- [39] Wang S, Lei J, Yi X, et al. Fabrication of polypyrrole-grafted gelatin-based hydrogel with conductive, self-healing, and injectable properties[J]. *ACS*

- Applied Polymer Materials, 2020, 2(7): 3016-3023.
- [40] Wang S, Lei J, Yi X, et al. Fabrication of polypyrrole-grafted gelatin-based hydrogel with conductive, self-healing, and injectable properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(7): 3016-3023.
- [41] Sun H, Zhao Y, Wang C, et al. Ultra-Stretchable, durable and conductive hydrogel with hybrid double network as high performance strain sensor and stretchable triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2020, 76: 105035.
- [42] Kim Y W, Park J M, Park C S, et al. Anisotropically Conductive Hydrogels with Directionally Aligned PEDOT: PSS in a PVA Matrix[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(3): 4013-4023.
- [43] Wang Z, Zhou H, Lai J, et al. Extremely stretchable and electrically conductive hydrogels with dually synergistic networks for wearable strain sensors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(34): 9200-9207.
- [44] Zhao L, Li X, Li Y, et al. Polypyrrole-doped conductive self-healing composite hydrogels with high toughness and stretchability[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(3): 1273-1281.
- [45] Chen Z, Liu J, Chen Y, et al. Multiple-stimuli-responsive and cellulose conductive ionic hydrogel for smart wearable devices and thermal actuators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 13(1): 1353-1366.
- [46] Zhang L M, He Y, Cheng S, et al. Self-healing, adhesive, and highly stretchable ionogel as a strain sensor for extremely large deformation[J]. Small, 2019, 15(21): 1804651.
- [47] Zhang Y, Lin X, Wang Z, et al. Multiple hydrogen bonds enable high strength and anti-swelling cellulose-based ionic conductive hydrogels for flexible sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148318.
- [48] Cai H, Zhang D, Zhang H, et al. Trehalose-enhanced ionic conductive hydrogels with extreme stretchability, self-adhesive and anti-freezing abilities for both flexible strain sensor and all-solid-state supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144849.
- [49] Liu Z, Wang Y, Ren Y, et al. Poly (ionic liquid) hydrogel-based anti-freezing

- ionic skin for a soft robotic gripper[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(3): 919-927.
- [50] Yuan Y, Zhou J, Lu G, et al. Highly stretchable, transparent, and self-adhesive ionic conductor for high-performance flexible sensors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(3): 1610-1617.
- [51] Lei Z, Wu P. A highly transparent and ultra-stretchable conductor with stable conductivity during large deformation[J]. *Nature communications*, 2019, 10(1): 3429.
- [52] Wu Y, Jiang W, Zhang X, et al. Highly Conductive, Transparent, Adhesive, and Self-Healable Ionogel Based on a Deep Eutectic Solvent with Widely Adjustable Mechanical Strength[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(21): 2200480.
- [53] Wang Z, Cui H, Liu M, et al. Tough, transparent, 3D-printable, and self-healing poly (ethylene glycol)-gel (PEGgel)[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(11): 2107791.
- [54] Lei Z, Wu P. A highly transparent and ultra-stretchable conductor with stable conductivity during large deformation[J]. *Nature communications*, 2019, 10(1): 3429.
- [55] Liu K, Lv J, Fan G, et al. Flexible and robust bacterial cellulose-based ionogels with high thermoelectric properties for low-grade heat harvesting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6): 2107105.
- [56] Lee J H, Lee A S, Lee J C, et al. Multifunctional mesoporous ionic gels and scaffolds derived from polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3616-3623.
- [57] Liu J, Li Z, Lin Q, et al. A robust, resilient, and multi-functional soy protein-based hydrogel[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(11): 13730-13738.
- [58] Deng Y, Yang M, Xiao G, et al. Preparation of strong, tough and conductive soy protein isolate/poly (vinyl alcohol)-based hydrogel via the synergy of biomineralization and salting out[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128566.

- [59] Zhang Y, Dai Y, Xia F, et al. Gelatin/polyacrylamide ionic conductive hydrogel with skin temperature-triggered adhesion for human motion sensing and body heat harvesting[J]. *Nano Energy*, 2022, 104: 107977.
- [60] Aguzin A, Luque G C, Ronco L I, et al. Gelatin and tannic acid based ionogels for muscle activity recording and stimulation electrodes[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2022, 8(6): 2598-2609.
- [61] Neuman K E, Kenny A, Shi L, et al. Complex Material Properties of Gel-Amin: A Transparent and Ionically Conductive Hydrogel for Neural Tissue Engineering[J]. *Cells Tissues Organs*, 2023, 212(1): 45-63.
- [62] Xu J, Wang G, Wu Y, et al. Ultrastretchable wearable strain and pressure sensors based on adhesive, tough, and self-healing hydrogels for human motion monitoring[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(28): 25613-25623.
- [63] Guan L, Yan S, Liu X, et al. Wearable strain sensors based on casein-driven tough, adhesive and anti-freezing hydrogels for monitoring human-motion[J]. *Journal of materials chemistry B*, 2019, 7(34): 5230-5236.
- [64] Wang J, Zeng J, Wu H, et al. Silk fibroin-based conductive and antibacterial hydrogels with a dual network for flexible sensors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(43): e54499.
- [65] Zhao B, Chen Q, Da G, et al. A highly stretchable and anti-freezing silk-based conductive hydrogel for application as a self-adhesive and transparent ionotronic skin[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(28): 8955-8965.
- [66] Gao Y, Gu S, Jia F, et al. "All-in-one" hydrolyzed keratin protein-modified polyacrylamide composite hydrogel transducer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125555.
- [67] Dieckmann E, Eleftheriou K, Audic T, et al. New sustainable materials from waste feathers: Properties of hot-pressed feather/cotton/bi-component fibre boards[J]. *Sustainable materials and technologies*, 2019, 20: e00107
- [68] Vilchez V, Dieckmann E, Tammelin T, et al. Upcycling poultry feathers with (nano) cellulose: sustainable composites derived from nonwoven whole feather preforms[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38):

- 14263-14267.
- [69] Liang S, Deng J J, Zhang M S, et al. Promotion of feather waste recycling by enhancing the reducing power and keratinase activity of *Streptomyces* sp. SCUT-3[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(14): 5166-5178.
- [70] Qin X, Xu X, Guo Y, et al. A sustainable and efficient recycling strategy of feather waste into keratin peptides with antimicrobial activity[J]. *Waste Management*, 2022, 144: 421-430.
- [71] Ziero H D D, Ampese L C, Sganzerla W G, et al. Subcritical water hydrolysis of poultry feathers for amino acids production[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 181: 105492.
- [72] Ding S, Sun Y, Chen H, et al. An ultrasonic-ionic liquid process for the efficient acid catalyzed hydrolysis of feather keratin[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(3): 660-667.
- [73] Zhang X, Feng Y, Yang X. Extraction of keratin from poultry feathers with choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22: 3326-3335
- [74] Da Cunha I C, Brandelli A, Braga A R C, et al. Feather meal as a source of peptides with antioxidant activity from enzymatic hydrolysis[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14(2): 421-430.
- [75] Ji X, Peng Z, Song J, et al. Fusion of Substrate-Binding Domains Enhances the Catalytic Capacity of Keratinases and Promotes Enzymatic Conversion of Feather Waste[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71(30): 11579-11586.
- [76] Evazynajad A, George B R. Production and characterization of yarns containing turkey feather fibers[J]. *Textile research journal*, 2009, 79(14): 1301-1304.
- [77] Gong X, Dang G, Guo J, et al. Sodium alginate/feather keratin-g-allyloxy polyethylene glycol composite phase change fiber[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2019, 131: 192-200.
- [78] 朱丹, 黄仲丽, 陈红霞, 等. 羽毛蛋白纤维赛络集聚混纺纱的工艺设计[J].

- 棉纺织技术, 2022, 50(05): 63-66.
- [79] Ding J, Lai R, Chen W, et al. Environmentally friendly biological nanofibers based on waste feather keratin by electrospinning with citric acid vapor modification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(18): 50348.
- [80] He M, Chen M, Dou Y, et al. Electrospun silver nanoparticles-embedded feather keratin/poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene oxide) antibacterial composite nanofibers[J]. Polymers, 2020, 12(2): 305.
- [81] Yang J, Lei T, Yang X, et al. Investigation of Keratin/Poly (ethylene oxide) Nanofiber Membrane Prepared with Different Post-crosslinking Method[J]. Fibers and Polymers, 2023, 24(2): 715-727.
- [82] 李伟, 丁小翠, 吴有康, 等. 一种具有独立亲水、亲油接枝支链的羽毛蛋白生物基共聚物、制备方法及其应用[P]. 中国专利: CN110845675B, 2020-09-29.
- [83] 李伟, 张悦, 闫红芹, 等. 同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的羽毛蛋白浆料及制备方法和应用[P]. 中国专利: CN115636911B, 2023-05-16.
- [84] 李伟, 吴杰, 张正桥, 等. 一种环保型改性淀粉/羽毛蛋白接枝共聚物复合浆料、制备方法及其应用[P]. 中国专利: CN110820332B, 2021-11-26.
- [85] Pap Péter L, Osváth Gergely, Daubner Timea, et al. Down feather morphology reflects adaptation to habitat and thermal conditions across the avian phylogeny[J]. Evolution;international journal of organic evolution, 2020, 74(10): 2365-2376.
- [86] Singh Sandeep Kumar, Prakash Hari. Lightweight and High-Performance Microwave Absorbing Heteroatom-Doped Carbon Derived from Chicken Feather Fibers[J]. ACS Sustainable Chemistry&Engineering, 2018, 6(4): 5381-5393.
- [87] 邢剑, 刘新华, 徐珍珍, 等. 一种基于废弃羽毛的保暖吸音材料及其制备方法[P]. 中国专利: CN114108360B, 2022-08-05.
- [88] Gao Y, Gu S, Jia F, et al. "All-in-one" hydrolyzed keratin protein-modified polyacrylamide composite hydrogel transducer[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125555.

- [89] Quan Q, Fan C, Pan N, et al. Tough and Stretchable Phenolic-Reinforced Double Network Deep Eutectic Solvent gels for Multifunctional Sensors with Environmental Adaptability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303381.
- [90] Xiao L, Yang X C, Yu W H, et al. Properties of Regenerated Silk Fibroin from Mulberry/Tussah Silk in Different Solvent Systems[J]. *Progress in Textile Science & Technology*, 2017,11: 13-16.
- [91] 涂莉, 孟家光, 李欣, 等. 废旧毛丝混纺面料的溶解回收[J]. *印染*, 2018, 44(19): 44-47.
- [92] 刘海龙, 方寅春, 侯广开, 等. 植酸/三元黏合剂/羽毛角蛋白阻燃机织羊毛织物的制备及性能[J]. *精细化工*, 2022, 39(06): 1257-1262+1289.
- [93] 杜衡. 肽基低分子量水凝胶的构建及递送性能研究[D]. 河南: 河南工业大学, 2023.
- [94] Li Z, Liu C, Hong S, et al. Recent advances in extraction and processing of chitin using deep eutectic solvents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136953.
- [95] Zhang X, Liu S, Wang X, et al. Hydrophobic deep eutectic solvent-based eutectogels for underwater sensing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 654: 1348-1355.
- [96] Pang Y, Zhang K, Luan X, et al. Cellulose eutecticgel electrolytes based on ethylene glycol/zinc chloride deep eutectic solvent for flexible solid-state capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146974.
- [97] 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*, 2023, 5(2): e12363.
- [98] Zhu A, Xu Q, Huang J, et al. Fabrication of Gelatin-Derived Gel Electrolyte Using Deep Eutectic Solvents through In Situ Derivatization and Crosslinking Strategy for Supercapacitors and Flexible Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(35): 41483-41493.
- [99] Shi P, Wang Y, Tjiu W W, et al. Highly stretchable, fast self-healing, and

- waterproof fluorinated copolymer ionogels with selectively enriched ionic liquids for human-motion detection[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(41): 49358-49368.
- [100] Shi P, Wang Y, Wan K, et al. A waterproof ion-conducting fluorinated elastomer with 6000% stretchability, superior ionic conductivity, and harsh environment tolerance[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(22): 2112293.
- [101] Chen G, He M, Tian J, et al. Patternable transparent and conductive elastomers towards flexible tactile/strain sensors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(33): 8475-8481.
- [102] Chen Y, Li S, Yan S. Starch as a reinforcement agent for poly (ionic liquid) hydrogels from deep eutectic solvent via frontal polymerization[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 263: 117996.
- [103] Chen G, Fan T, Zhang K, et al. Transparent conductive elastomers with excellent autonomous self-healing capability in harsh organic solvent environments[J]. Journal of materials chemistry A, 2020, 8(10): 5056-5061.
- [104] Wang J, Ma Z, Wang Y, et al. Ultra-Stretchable, Self-Healing, Conductive, and Transparent PAA/DES Ionic Gel[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42(2): 2000445.
- [105] Yang Z, Zhai Z, Song Z, et al. Conductive and elastic 3D helical fibers for use in washable and wearable electronics[J]. Advanced Materials, 2020, 32(10): 1907495.
- [106] Woo J, Lee H, Yi C, et al. Ultrastretchable helical conductive fibers using percolated Ag nanoparticle networks encapsulated by elastic polymers with high durability in omnidirectional deformations for wearable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(29): 1910026.
- [107] Lee S, Shin S, Lee S, et al. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(21): 3114-3121.

## 攻读学位期间发表的论文和其他成果

### 1. 专利申请:

- [1] 刘新华, **高天**, 吴军, 丁飞宇. 基于可聚合深共晶溶剂的多肽离子导电纤维、制备与应用[P]. 中国专利: 202311405408.2, 2024-01-05. (第三章)
- [2] 刘新华, **高天**, 郭志广, 刘吉东, 吴军. 羽毛微纤增强弹性纤维、制备方法及应用[P]. 中国专利: 202410298490.1, 2023-03-15. (第二章, 申请中)
- [3] **高天**, 刘新华, 雷程虎, 吴军. 凝胶纤维制备设备[P]. 中国专利: 2022232972721, 2022-12-09. (第二章, 申请中)

### 2. 发表论文:

- [1] **高天**, 郭志广, 刘吉东, 等. 羽毛微纤增强弹性纤维的绿色制备及传感性能研究[J]. 安徽工程大学学报. (第二章)
- [2] Liu X, **Gao T**, Liu H, etc. Fabrication of peroxidase-mimic iron oxide/carbon nanocomposite for highly sensitive colorimetric detection[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2022, 17(1): 75-85.
- [3] Liu X, **Gao T**, Guo Z, etc. Green fabricating high elastic and conductive feather keratin/PDESs fibers towards multi-scenario sensors. (第三章, 投稿中)

### 3. 获得奖励:

- 1. 2021 年安徽工程大学研究生三等学业奖学金
- 2. 2022 年安徽工程大学研究生一等学业奖学金
- 3. 2023 年安徽工程大学研究生三等学业奖学金
- 4. 2021 年安徽工程大学大学生节能减排社会实践与科技竞赛三等奖
- 5. 2022 年安徽工程大学大学生节能减排社会实践与科技竞赛三等奖
- 6. 2023 年安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛优秀奖
- 7. 2023 年安徽工程大学专利大赛三等奖

4. 参与项目：

1. 纳米结构色粉画专用纸开发研究（校级科研项目，项目号：KZ42022015）
2. 含氟结构色涂层防尘除尘滤材的开发（项目号：KH10001744）
3. 可发性聚苯乙烯泡沫(EPS)非线性粘弹性本构模型在空调跌落仿真中的研究（项目号：KH10001790）
4. 提高原液着色混配涤纶短纤维可纺性关键技术的研发及生产应用（项目号：KH10001828）

## 致谢

键盘滴答，时至深夜，眼望窗外漆黑难觅，却明心中星光辉耀。曾闻生命终点会看到过往如白驹过隙，而如今笔至致谢却幻视一个十九岁高中刚毕业的少年眼溢迷惘。那年，家中颇生坎坷，我高考失利身入大学。身为家中独子，第一次看到了独子的责任。十全十美之事少之又少。一纸学历的帮助终究有限，我的头上似乎悬着一个随时会响的闹钟。命运的齿轮互相啮合、扭动，我看到了一条布满荆棘却可通光明的大道。那一年，我考上了研究生。

命运还是选择眷顾了我。十字路口，迷雾阴暗不断倒数的红色数字，却不夺一个身材清瘦且气宇铿锵的身影，刘新华老师。本科相识，我感受到刘老师学识渊博且情商练达、育人颇具章法且深怀善业、年近花甲却热情饱满且常怀赤子之心。三年相交，师恩作雨润且无声，白卷黑字，点横撇捺难书育人之恩。刘老师高居二级教授，对科研的热情和独到见解感染了身边的每一个人，但最让我心中难却的是刘老师的耐心和责任心。锦上添花客满堂，雪中送炭几人助？唯有耐心、爱心、责任心才可作沃土承载百里桃园。甲辰之龙，亦逢花甲，愿我导师晚年更新篇！

除此之外，感谢远在川大的师兄郭志广。无论是性格品行还是科研实力，志广师兄无一不为我树立了良好的典范。如果说刘新华老师与我亦师亦父，那么志广师兄不愧亦“师”亦“兄”。回首往昔，词难寓情，相识一年，树某余载典范。

生养恩，切念报，礼当记撰，高亦传和。年少不通育人恩，为人兄长方思苦。椿庭有戒，心怀责任才是成长；萱堂呵责，争一口气方为做人。欣欣椿萱念寸草，庭堂并茂报春晖。万日光景您虽身陷困窘多次，二十有七某却未经半点风霜。

命运如三维织机，交联了本不相关的经纬，光阴垂直缠绕，丰满了青春的厚度。荼蘼欲语，难阻锡林，经纬不知，编封六年。感谢挚友，高慕唯，低谷相识。舟过千帆，命运的织机也戛然而止，祝你我平安喜乐、万事胜意。

最终，致谢也即将收尾。二十七载，不曾想染发竟为遮鬓白。回首往昔，外人看来似彪马鲜衣、意气观花，唯己深知，点滴成长皆如苍蜚登阶。某自认略通情商，尽己薄力体恤他人，感谢实验室各位同门，有你们相伴，三年虽苦亦精彩。芸芸三千六百门，人人各持一苗根。至此，诸君，后会有期。