

功能性纳米纤维素水凝胶的制备及性能研究

万鹏星, 吕闪闪*

(西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: **目的** 制备具有抗菌、抗氧化性能的物理化学双交联水凝胶包装材料, 研究纳米纤维素及单宁酸对水凝胶性能的影响。**方法** 以纳米纤维素(CNF)、单宁酸(TA)、丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料, 通过“一锅法”制备具有物理和化学双交联结构的功能性纳米纤维素水凝胶, 研究水凝胶的力学性能、保水性、抗氧化性、抗菌性和缓释性能。**结果** AA和AM在交联剂的作用下发生自由基共聚形成聚(丙烯酸-丙烯酰胺)(P(AA-AM))共聚物, 构成三维交联网络体系, 聚合物分子链与CNF和TA又通过氢键作用形成物理交联网络, 双交联网络使水凝胶的保水性提高; 加入CNF后, 在85%压缩应变下, 水凝胶的压缩强度提升了83.7%; 所制备的水凝胶具有优异的抗菌性能, 且对革兰氏阳性菌的抑制性较优; 水凝胶中的TA能够在70 h内逐渐释放到缓冲溶液中, 表现出较好的缓释性能。**结论** 通过构建双交联网络形成的水凝胶具有较好的保水性及抗菌、抗氧化性, 有望在食品包装领域得到广泛应用。

关键词: 纳米纤维素; 水凝胶; 抗菌性; 缓释性能

中图分类号: TB484

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0064-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.008

Preparation and Properties of Functional Nanocellulose-based Hydrogels

WAN Pengxing, LYU Shanshan*

(College of Forestry, Northwest A&F University, Shaanxi Yangling 712100, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a physico-chemical double-crosslinked hydrogel packaging material with antibacterial and antioxidant properties and study the effects of nanocellulose and tannic acid on hydrogel properties. With nanocellulose (CNF), tannic acid (TA), acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as raw materials, the functional nanocellulose-based hydrogel with physico-chemical double-crosslinked structure was prepared by "one-pot method", and the mechanical properties, water retention, oxidation resistance, antibacterial property and slow-release properties of the hydrogel were studied. The free radical copolymerization crosslinking reaction occurred between acrylamide and acrylic acid under the action of crosslinking agent, and the chains entangled with each other to form a three-dimensional crosslinked network. The hydrogen bonds between the copolymer molecular chains, CNF and TA facilitated the formation of the second physical crosslinked network, enhancing the water retention of the hydrogel. After the incorporation of nanocellulose, the compressive strength of the hydrogel increased by 83.7% at 85% strain. After the incorporation of TA, the hydrogel exhibited excellent antibacterial properties, with superior inhibitory effects on Gram-positive bacteria. Moreover, the tannic acid in the modified hydrogel could be gradually released from the hydrogel within 70 h, showing a good slow-release property. The hydrogel formed by constructing double crosslinked networks exhibits excellent water retention, antibacterial, and antioxidant properties, suggesting their potential for widespread application in food packaging.

KEY WORDS: nanocellulose; hydrogel; antibacterial property; slow-release property

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 大学生创新创业项目(S202410712526)

*通信作者

食品包装及保鲜在现代食品工业中扮演着至关重要的角色。水凝胶作为近年来新兴的一种材料, 三维交联网络结构赋予其优异的保水性, 可以延缓食品中水分的损失, 在食品包装领域极具应用前景。然而传统的聚合物基水凝胶存在机械强度不高、抗疲劳性差及功能单一的缺点, 严重限制了水凝胶材料的应用^[1-2], 因此迫切需要对传统水凝胶进行增强及功能化改性, 以提升其机械性能及功能性。

纳米纤维素由于其自身的优势常用于复合水凝胶体系中改善水凝胶的机械性能。纳米纤维素是一种天然高分子材料, 在自然界中储量丰富, 其丰富的羟基为形成强氢键及功能化改性提供了位点, 使纳米纤维素水凝胶可以通过改性获得更优异的性能, 从而扩大其在药物输送、食品包装、伤口敷料等领域的应用^[3-4]。纤维素水凝胶由于其可生物降解性、良好的保水性及对生物溶液的强吸收性, 常用作食品包装材料^[5]。纤维素水凝胶的构建可以通过物理交联和化学交联 2 种方法实现。物理交联法具有操作简便和环境友好的优点, 但其力学性能较差; 化学交联法则能通过共价交联作用提高水凝胶的力学性能。通常, 由单一单体聚合制备的水凝胶存在结构稳定性不足的问题, 容易在外力作用下发生断裂。而采用多种材料复合的方法制备水凝胶, 不仅可以通过多种相互作用力提高其稳定性和机械性能, 还可以引入抗菌性、抗氧化性、自愈性等特殊性能^[6-7], 使其广泛应用于功能食品和食品保鲜包装等领域。

针对纤维素水凝胶机械性能不佳的问题, 目前主要通过氢键交联或化学共价交联的方法进行改性。通过高密度氢键的交联作用, 可在分子链之间形成较稳定的物理交联网络结构, 有效改善水凝胶的机械性能, 同时提高其抗溶胀能力。而通过添加化学交联剂在复合水凝胶体系中形成化学共价交联结构, 则能制备稳定性好、机械强度高水凝胶。目前, 常用的水凝胶基体材料主要有聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚(丙烯酸-co-丙烯酸)(P(AM-AA))等, 其中 P(AM-AA) 因其良好的生物相容性及无毒性而被广泛用于水凝胶材料的制备^[8]。将纳米纤维素与 P(AM-AA) 进行复合制备水凝胶, 可以充分发挥两者的优势, 同时纳米纤维素可以对 P(AM-AA) 水凝胶起到增强作用。Liu 等^[9]在丙烯酸胺和丙烯酸进行共聚的过程中加入纳米纤维素, 纳米纤维素与水凝胶之间形成了强氢键, 显著提高了水凝胶的机械强度及抗疲劳性能, 同时在不同温度下表现出可逆的黏附性能。通过将温敏性聚(N-异丙基丙烯酸胺-co-丙烯酸胺)与氧化纳米纤维素进行复合制备温度响应型水凝胶并用于水果保鲜包装, 该水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抑制作用, 可以有效地延缓水果的腐烂过程, 在智能水果包装领域表现出极好的前景^[10]。

抗菌性和抗氧化性是食品包装材料关注的 2 个重要性能, 这关乎水凝胶包装材料在食品保鲜包装领

域的应用前景。因此, 较多的研究通过在水凝胶体系中引入具有抗氧化性及抗菌性的活性化合物, 以提高其在食品保鲜领域的竞争力。常用的活性化合物主要有多酚类、黄酮类、精油等。其中, 多酚类的单宁酸因其广泛的来源及优异的抗菌性和抗氧化性而广泛用于食品包装材料中。本文以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、纳米纤维素(CNF)和单宁酸(TA)为原料, 采用“一锅法”成功制备了一种具有双交联网络的 P(AM-AA)-CNF-TA 水凝胶, 聚丙烯酸(PAA)与聚丙烯酰胺(PAM)之间通过共价键形成三维交联网络, CNF 和 TA 在三维交联网络中通过多重氢键作用对水凝胶体系进行增强。所制备的水凝胶表现出优异的力学性能、普适的黏附性能和良好的保水性, 同时还具有抗菌、抗氧化等多重优良特性, 在食品包装领域表现出较好的潜力。

1 实验

1.1 原料与试剂

羧基化纳米纤维素(CNF, 试剂级), 直径 4~10 nm, 长度 1~3 μm, 购于桂林奇宏科技有限公司; 丙烯酰胺(AM, 99%)、丙烯酸(AA, >99%), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 分析纯)、过硫酸铵(APS, 98.5%)、单宁酸(TA, 分析纯)、1,1-二苯基-2-苦基肼自由基(DPPH, >97%), 购于上海麦克林生化科技股份有限公司; PBS 缓冲剂(片剂)、胰蛋白胍大豆肉汤(TSB), 购于北京索莱宝科技有限公司; 胰酪大豆胍琼脂培养基(TSA), 购于北京奥博星生物技术有限公司; 无水乙醇(C₂H₅OH, 分析纯), 购于成都市科隆化学品有限公司。蒸馏水为实验室自制。

1.2 纳米纤维素水凝胶的制备

以纳米纤维素为主料, 丙烯酸、丙烯酰胺为单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵为引发剂, 单宁酸为改性剂, 按照一定比例配制成溶液。先将其通过磁力搅拌器搅拌 30 min, 混合均匀, 后在冰水浴下以 50%功率超声处理 3 min, 获得均质溶液。将溶液倒入模具中, 放入 55 °C 烘箱, 反应 4 h 后取出, 获得水凝胶样品。不同水凝胶各组分配比详见表 1。

表 1 不同水凝胶各组分配比
Tab.1 Composition ratio of different hydrogels g

样品	AA	AM	CNF	MBA	APS	TA	H ₂ O
PAA	6.25	0	0	0.05	0.15	0	50
PAM	0	6.25	0	0.05	0.15	0	50
P(AA-AM)	6.25	6.25	0	0.05	0.15	0	50
P(AA-AM)-CNF	6.25	6.25	16.5	0.05	0.15	0	50
P(AA-AM)-CNF-TA	6.25	6.25	16.5	0.05	0.15	1	50

1.3 测试与表征

微观形貌表征: 将制备的水凝胶切片后进行冷冻干燥, 喷金后通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU860003040702, 日本电子株式会社) 观察水凝胶的微观形貌, 分析水凝胶的孔结构特征。

化学结构表征: 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS10, 美国赛默飞世尔科技) 对水凝胶的化学结构进行表征, 波长范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描频率为 32 次/min。

吸水性: 将水凝胶浸没在去离子水中, 每隔 12 h 取出用滤纸吸干水凝胶表面的多余水分后称重, 直至水凝胶的质量不再发生明显变化, 此时即达到了水凝胶的溶胀平衡, 计算其吸水率。每组 5 个平行样品, 其吸水率 = (水凝胶吸水平衡后质量 - 水凝胶初始质量) / 水凝胶初始质量。

保水性: 将水凝胶样品置于培养皿中, 室温下保存, 每隔 12 h 取出称重, 直至水凝胶的质量不再发生明显变化, 其保水率 = (水凝胶初始质量 - 水凝胶平衡后质量) / 水凝胶初始质量。

压缩性能: 将水凝胶样品制备成半径为 15 mm、高度为 20 mm 的圆柱体, 使用万能力学试验机 (ETM305D, 深圳万测试验设备有限公司) 对水凝胶样品进行压缩性能测试, 压缩速率为 20 mm/min, 压缩应变为 85%, 每组 5 个平行样品。

抗菌性: 利用抑菌圈法研究各水凝胶的抗菌性能, 即配制合适浓度的菌悬液, 趁热在培养皿中倒入胰酪大豆胨琼脂培养基 (TSA), 摇匀后敞口放置等待其冷却凝固, 待所有培养基准备完成, 分别用选定浓度的菌悬液进行涂板; 然后在每个培养基正中央放入 1 个水凝胶样品, 最后将培养皿封边, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 15 h 后取出观察抑菌圈。

抗氧化性: 采用 DPPH 自由基清除法, 通过计算纳米纤维素水凝胶对 DPPH 自由基的清除率来评估水凝胶的抗氧化性。即称取一定量的 DPPH 于无水乙醇中, 配制得到 0.1 mmol/L DPPH·乙醇溶液, 避光保存。将水凝胶溶液与 DPPH·溶液按照 1:3 的体积比进行混合, 在黑暗环境中充分搅拌 1 h, 使用紫外分光光度计 (UV-1200, 上海美谱达仪器有限公司) 在 517 nm 处测量其吸光度。对每组样品进行 3 次平行测试, 结果取平均值。清除效率 (DPPH· Scavenging Rate) 的计算式如下:

$$R_s = (A_1 - A_2) / A_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_s 为 DPPH 自由基清除效率, %; A_1 表示 DPPH 溶液的吸光度; A_2 表示与样品混合反应后的 DPPH 溶液的吸光度。

缓释性: 配置不同浓度的单宁酸/PBS 溶液, 使用紫外分光光度计在 274 nm 处分别测量其吸光度值, 通过吸光度值绘制单宁酸/PBS 溶液的标准曲线。将水凝胶置于 50 mL PBS 溶液中, 在室温下静置培

养, 每隔一段时间取样在 274 nm 处检测吸光度, 然后计算溶液中释放出来的 TA 浓度, 进而判断纳米纤维素水凝胶的缓释性能。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形成机理分析

采用 FTIR 对水凝胶的化学结构进行分析, 结果如图 1 示。在 P(AA-AM) 的 FTIR 中, AM 上的 —NH 和 AA 上的 O—H 的伸缩振动重叠, 在 $3\,482\text{ cm}^{-1}$ 处形成 1 个宽吸收峰, 而在 $1\,741$ 、 $1\,658$ 和 $1\,593\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于羧基中 C=O 和酰胺键中 C=O 的拉伸振动以及酰胺基中 N—H 的弯曲振动^[11-12], 表明 AA 和 AM 之间形成了化学交联结构。随着 CNF 的加入, 这 3 处的吸收峰发生了一定程度的偏移, 证明 CNF 与 P(AM-AA) 分子链之间形成了氢键相互作用^[13]。加入 TA 之后, $1\,741$ 和 $1\,593\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰偏移更加明显, 这表明 P(AM-AA) 分子链中的 —COOH 和 —NH_2 与 TA 分子结构中的酚羟基之间形成了更多的氢键。 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽吸收峰可归属于 O—H 和 N—H 伸缩振动, 且随着 CNF 和 TA 的加入, 该处的吸收峰变宽, 再次表明 P(AA-AM) 分子链与 CNF 和 TA 之间形成了多重氢键。综上所述, 复合水凝胶通过化学交联及氢键双重交联作用形成了三维交联网络结构, 具体的形成机理如图 2 所示。

2.2 水凝胶的微观结构

对水凝胶微观形貌进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出各水凝胶呈现出明显的孔状结构, 且 P(AM-AA) 的孔径要明显小于 PAA 和 PAM 的, 这是由 AA 和 AM 共聚交联时形成较为致密的三维网络结构导致的。与 P(AM-AA) 相比, P(AA-AM)-CNF 呈现出较规则的蜂窝状多孔结构, 这是因为加入 CNF 之后, 水凝胶通过共价交联和氢键交联共同作用而形

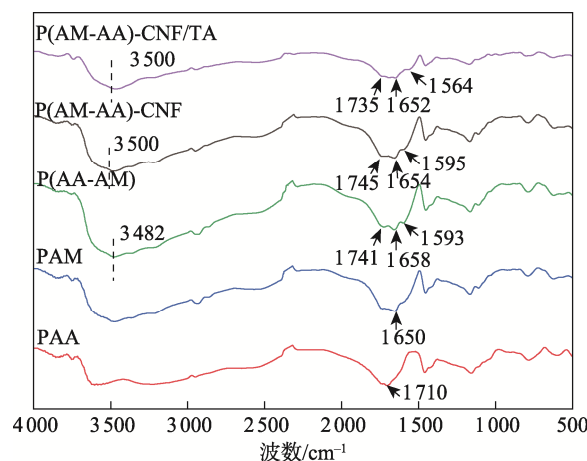


图 1 不同水凝胶的傅里叶变换红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of different hydrogels

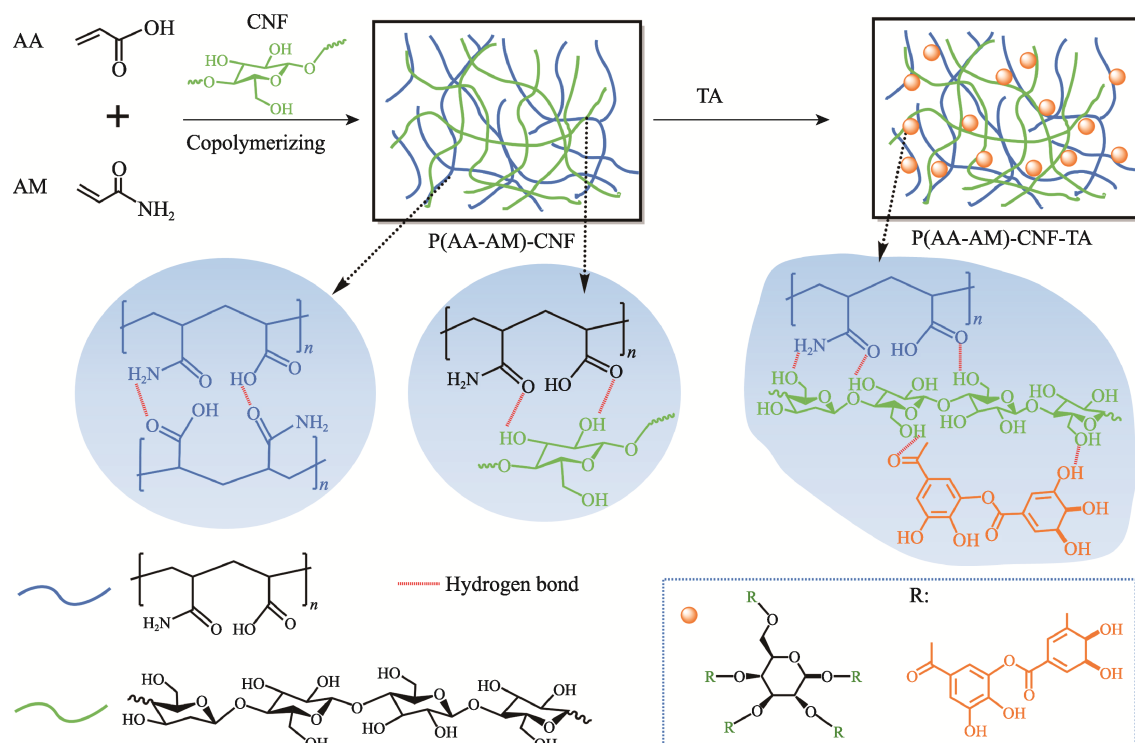


图 2 P(AM-AA)-CNF-TA 水凝胶形成机理

Fig.2 Formation mechanism of P(AM-AA)-CNF-TA hydrogel

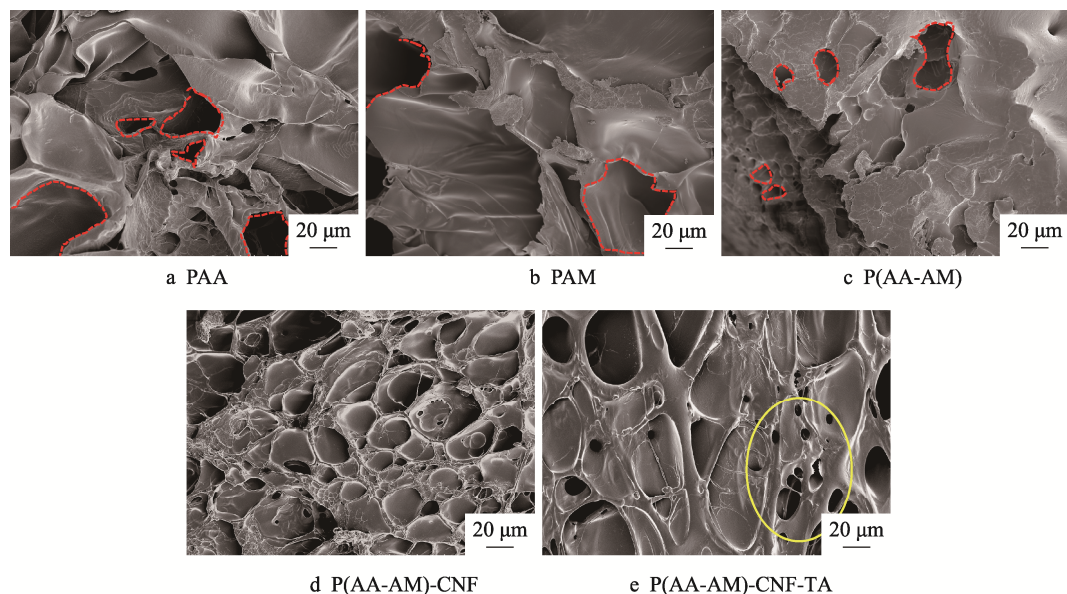


图 3 水凝胶的 SEM

Fig.3 SEM of different hydrogels

成,较强的交联作用能够促使水凝胶内部形成均一的交联网络结构,该网络内部的水在冷冻干燥后冰晶升华留下均匀的蜂窝状孔洞。另外,这些多孔结构孔壁平整,孔洞大小均一,表明 P(AA-AM)-CNF 内部形成了致密的三维网络结构。图 3e 中, P(AA-AM)-CNF-TA 的孔径变大,孔结构的均一性有所下降,这是由于 TA 的加入形成了更强的氢键相互作用导致的^[14]。

2.3 水凝胶吸水性和保水性分析

水凝胶的吸水性和保水性对于评估其性能和确

定其在各种领域的适用性至关重要,因此本研究通过测量其质量变化分析其吸水性及保水性,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出 PAA 水凝胶相较于其他水凝胶的吸水性能较为突出,原因在于 PAA 内部羧基的亲水性大于 PAM 中的酰胺基,能够结合更多的水分子。然而, P(AM-AA)水凝胶、P(AM-AA)-CNF 水凝胶在相同吸水时间内质量变化不大,表明丙烯酸和丙烯酰胺共聚后,水凝胶的溶胀度降低。其原因在于 AA 与 AM 共聚后形成了三维交联网络结构, P(AM-AA)分子链上的羟基和氨基能够形成分子间氢

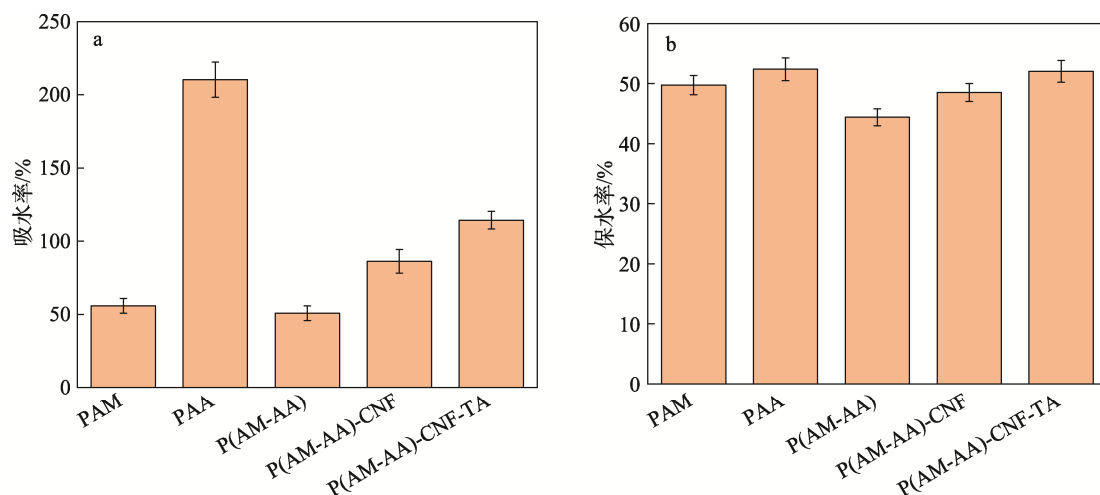


图 4 不同水凝胶的吸水率 (a) ; 保水率 (b)

Fig.4 Water absorption (a) and water retention (b) of different hydrogels

键, 物理和化学交联共同作用下形成的结构较为致密, 阻碍了水分子的扩散。随着 CNF 和 TA 的加入, 水凝胶的吸水率相较于 P(AA-AM) 逐渐增加, 这是由 CNF 和 TA 的强亲水性引起的。

由图 4b 可以看出, P(AM-AA)-CNF 和 2 种 P(AM-AA)-CNF-TA 水凝胶的保水率要高于 P(AM-AA) 水凝胶的。由于水分受空间网络结构 (半互穿网络) 和亲水性基团的协同作用影响, 体系中形成的聚合物网络变得更为致密, 网络之间的孔隙更加均匀, 水分子的运动受到限制, 水分的蒸发速度下降, 所以加入纳米纤维素聚合的水凝胶, 其保水能力更强。水凝胶中的水可以分为自由水和结合水 2 类, 自由水占主导且容易失去, 导致水凝胶在大气中容易脱水, 而结合水则较难蒸发失去。在 P(AM-AA)-CNF 和 P(AM-AA)-CNF-TA 中, 加入 CNF 和 TA 后, 通过氢键作用结合水分子, 不仅可以在水凝胶中形成更多的结合水, 还可以降低水凝胶的蒸气压, 从而减少水分的蒸发^[15-16]。因此, 随着 CNF 和 TA 的加入, 水凝胶的保水性得到提升。

2.4 力学性能分析

水凝胶在 85% 压缩应变下的压缩性能如图 5 所示。从图 5 可以看出, P(AM-AA) 水凝胶的压缩强度要高于单一组分水凝胶的, 表明复合水凝胶相较于单一组分水凝胶, 其机械强度获得明显改善。这是因为单一组分的单体在聚合时形成的网络交联密度低, 而 AA 和 AM 共聚交联时形成了较好的三维网络结构, 从而改善了水凝胶的压缩性能。P(AM-AA)-CNF 的压缩强度较 P(AM-AA) 的压缩强度提升了 83.7%, 表明 CNF 对水凝胶具有较好的增强作用。这是因为 CNF 与 P(AM-AA) 分子链之间形成的强氢键相互作用有效地补偿了 P(AM-AA) 水凝胶的脆性及固有缺陷, 导致水凝胶压缩强度增加。而随着 TA 的加入, P(AM-AA)-CNF-TA 的压缩强度进一步增加, 这是因为 TA 的加

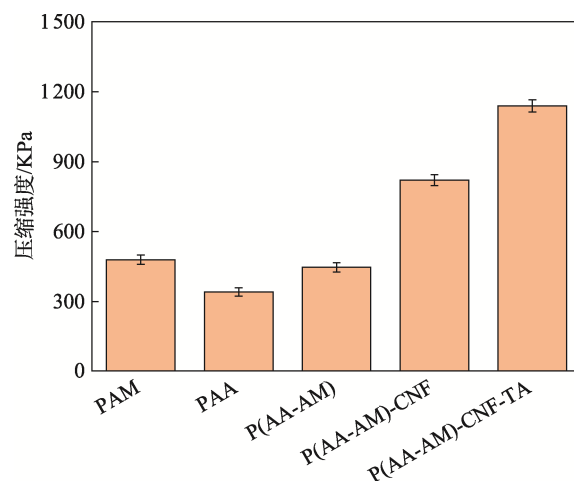


图 5 水凝胶在 85% 压缩应变下的压缩强度

Fig.5 Compressive strength of the hydrogels at a strain of 85%

入进一步促进了水凝胶内部多重氢键的形成, 从而赋予水凝胶优异的压缩性能^[17]。

2.5 热致变色特性

P(AA-AM)-CNF 水凝胶是一种具有明显热响应性的水凝胶, 具有可逆的温度控制的透明度。由于相变温度的存在, 当温度从 10 °C 升高到 30 °C 时, P(AA-AM)-CNF 水凝胶和 (AA-AM)-CNF-TA 水凝胶的外观从不透明急剧变为透明, 如图 6 所示。在低温 (10 °C) 下, P(AA-AM)-CNF 水凝胶和 (AA-AM)-CNF-TA 水凝胶分别表现为不透明的白色和黄色; 在温度升高后 (30 °C), P(AA-AM)-CNF 水凝胶和 (AA-AM)-CNF-TA 水凝胶分别表现为透明的白色和黄色。这是因为在加热过程中, 焓变驱动 CNF 和 P(AA-AM) 链之间发生离子作用的解离, 同时氢键作用增强引起聚合物链的增溶, 从而使水凝胶由不透明变为透明^[18]。这种在温度驱动下从不透明到透明的转变是自动和可逆的, 为智能包装材料应用、热管理等提供了可能^[19]。

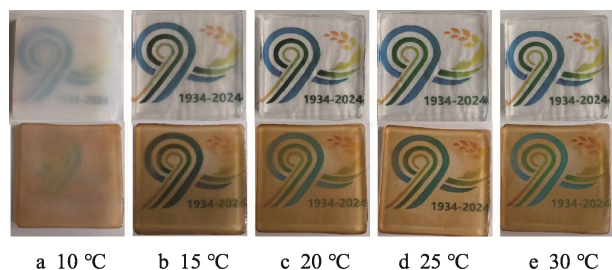


图 6 P(AA-AM)-CNF 水凝胶、P(AA-AM)-CNF-TA 水凝胶在不同温度的热致变色行为

Fig.6 Thermochromic behavior of P(AA-AM)-CNF and P(AA-AM)-CNF-TA at different temperatures

2.6 抗氧化性能分析

由图 7 可以看出,随着水凝胶中 TA 质量分数的增大,其自由基清除能力明显提升,表明 TA 的加入为水凝胶提供了优异的抗氧化性能,且 TA 的浓度越高,水凝胶的抗氧化能力越好。这是因为 TA 是一种优异的抗氧化剂,其抗氧化原理在于 TA 中的多酚羟基结构可以提供质子与氧自由基结合,达到清除自由基的目的,从而表现出良好的抗氧化性。这为水凝胶材料在食品包装领域的应用带来了极大的优势。

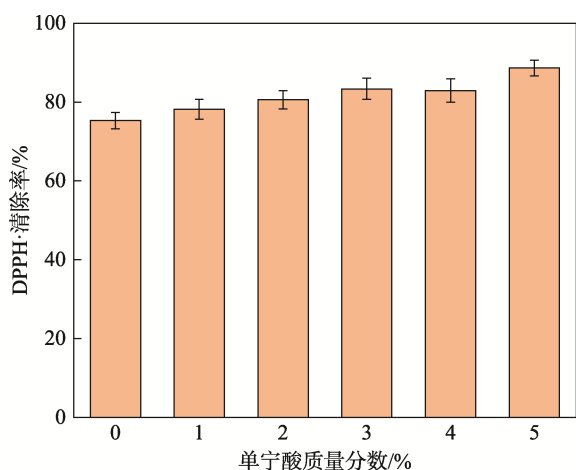


图 7 不同 TA 质量分数下 DPPH·清除率
Fig.7 DPPH·scavenging rate of hydrogels with different TA mass fractions

2.7 抑菌性分析

水凝胶对大肠杆菌 (*E.coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 的抑菌性能如图 8 所示。由图 8a 和图 8f 可以看出 *E.coli* 和 *S.aureus* 在 PAM 水凝胶周围均可正常生长,表明该水凝胶对这 2 种细菌没有抑菌性。在 PAA 水凝胶周围 *E.coli* 和 *S.aureus* 的生长受到了抑制,出现了明显的抑菌圈,表明 PAA 可以抑制这 2 种细菌的生长;这是因为 PAA 水凝胶表面存在大量的羧基官能团,对革兰氏阳性菌和阴性菌有广谱的抗菌作用^[20]。PAA、P(AA-AM)和 P(AA-AM)-CNF 水凝胶对 *E.coli* 抑菌圈的直径分别为 70、30 和 50 mm,对 *S.aureus* 抑菌圈的直径分别为 40、10、50 mm,表明水凝胶中丙烯酸的含量越大,抑菌效果越明显,同时加入 CNF 之后水凝胶的抑菌性有所提升。

P(AA-AM)-CNF/1%TA 水凝胶对 *E.coli* 和 *S.aureus* 均表现出优异的抑菌性能,对 *S.aureus* 的抑菌圈直径为 68 mm,对 *E.coli* 的抑菌圈直径为 30 mm,表明该水凝胶对 *S.aureus* 的抑菌效果优于对 *E.coli* 的抑菌效果。这表明 TA 对革兰氏阳性菌的抑制效果明显优于对革兰氏阴性菌的。单宁酸产生抑制作用的主要原因是破坏细胞壁结构和改变细胞膜通透性。革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌两者的区别在于细胞膜和细胞壁,革兰氏阳性菌没有外膜,更容易渗透,因此,单宁酸通过破坏细胞质膜,扰乱细胞内物质、细胞膜电位和膜外部主动运输,从而对金黄色葡萄球菌表现出更强的抑制作用。

2.8 缓释性能分析

水凝胶对活性成分的缓释在生物医用材料领域具有较好的应用前景。因此,水凝胶对 TA 的缓释性能对于该水凝胶的应用至关重要。以 P(AM-AA)-CNF/2%TA 水凝胶为例,探究该纳米纤维素基水凝胶对抑菌抗氧化成分单宁酸的缓释效果,结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,TA 的释放分为 2 个阶段,前 60 h 内释放迅速,之后趋于平稳,不再有明显释放。另外,对比了单宁酸加入方式的影响,从图 9 可

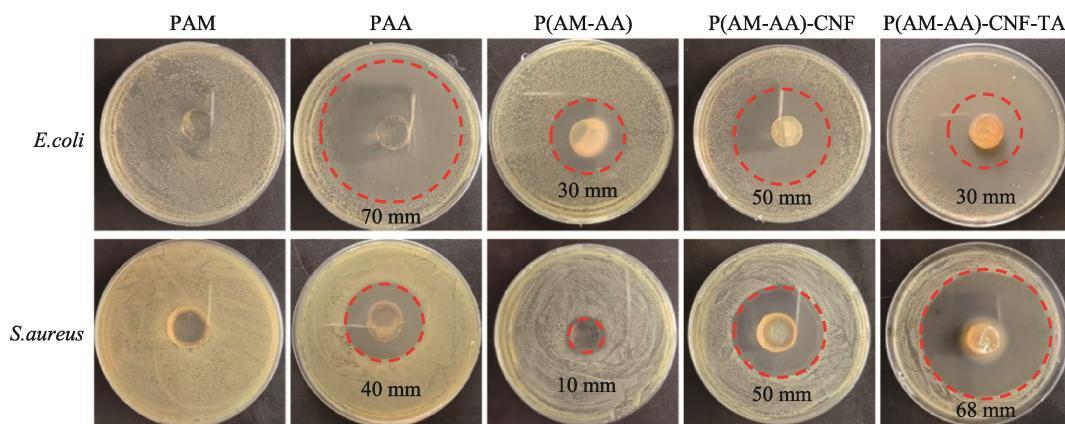


图 8 不同水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果
Fig.8 Antibacterial effects of different hydrogels on *E.coli* and *S.aureus*

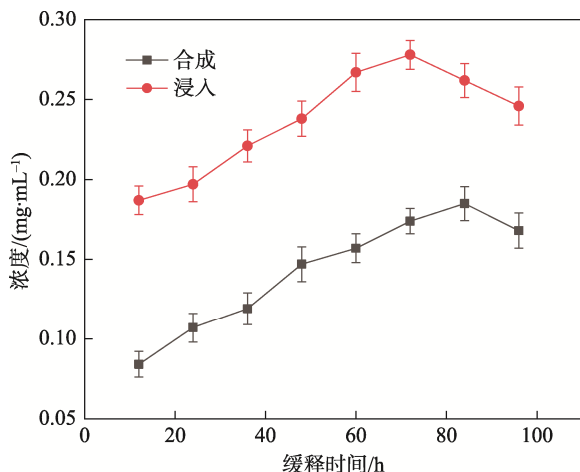


图 9 TA 缓释曲线

Fig.9 Sustained release curve of TA

以看出在合成过程中加入 TA 制备的水凝胶缓释时间较长, 主要是由于 TA 与水凝胶网络之间的强相互作用引起的。TA 在前 70 h 内逐渐从 P(AM-AA)-CNF/2%TA 水凝胶中释放出来, 说明此水凝胶具有一定的长效缓释性能, 在药物缓释方面具有较好的应用潜力。

3 结论

本研究通过“一锅法”制备了物理化学双交联结构的多功能水凝胶, 对其化学结构、微观形貌、吸水性、保水性、压缩性能、热致变色特性、抗菌性、抗氧化性和缓释性能研究后, 得到结论如下:

1) 丙烯酰胺和丙烯酸在交联剂的作用下发生交联反应, 链之间彼此交联, 发生相互缠绕, 形成三维网络结构, 使水凝胶中的孔洞缩小, 吸水性降低, 保水性提高。

2) CNF 对 P(AM-AA)水凝胶具有显著的增强作用, TA 通过形成强氢键可以进一步提高水凝胶的压缩强度, 各水凝胶也表现出良好的黏附性能。

3) P(AM-AA)-CNF-TA 水凝胶具有良好的抗菌性能和优异的缓释性能。

参考文献:

[1] 余科金, 张司雨, 聂宇婷, 等. 纳米纤维素水凝胶的制备与表征及其对猪肉的保鲜作用[J]. 农业工程学报, 2024, 40(13): 253-261.
YU K J, ZHANG S Y, NIE Y C, et al. Preparation and Characterization of Nanocellulose Hydrogel and Its Application for Preservation of Fresh Pork[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2024, 40(13): 253-261.

[2] 许利剑, 王增生, 唐曾民, 等. 自愈合水凝胶的制备及其在食品包装中的应用[J]. 包装学报, 2024, 16(2): 46-55.
XU L J, WANG Z S, TANG Z M, et al. Preparation of Self-Healing Hydrogels and Application in Food Packaging[J]. Packaging Journal, 2024, 16(2): 46-55.

[3] WANG Z G, ZHANG X F, KONG X J, et al. Top-down Fabrication of Wood Hydrogels: From Preparation to Application[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151518.

[4] ZHANG Y F, SUN X, YE Y H, et al. All-Cellulose Hydrogel with Ultrahigh Stretchability Exceeding 40000%[J]. Materials Today, 2024, 74: 67-76.

[5] 杨慧杰, 李超, 李乐苹, 等. 纤维素基水凝胶薄膜在食品包装领域研究进展[J]. 包装工程, 2024, 45(19): 199-214.
YANG H J, LI C, LI L P, et al. Research Progress of Cellulose-Based Hydrogel Film in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(19): 199-214.

[6] WANG Y X, WANG Z C, WU K L, et al. Synthesis of Cellulose-Based Double-Network Hydrogels Demonstrating High Strength, Self-Healing, and Antibacterial Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 168: 112-120.

[7] FENG X Z, XING C, WANG C, et al. Degradable, Anti-Swelling, High-Strength Cellulosic Hydrogels via Salt-ing-out and Ionic Coordination[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 267: 131536.

[8] SENNAKESAVAN G, MOSTAKHDEM M, DKHAR L K, et al. Acrylic Acid/Acrylamide Based Hydrogels and Its Properties - a Review[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 180: 109308.

[9] ZHANG L, WANG S H, WANG Z M, et al. Temperature-Mediated Phase Separation Enables Strong yet Reversible Mechanical and Adhesive Hydrogels[J]. ACS Nano, 2023, 17(14): 13948-13960.

[10] SHAGHALEH H, HAMOUD Y A, XU X, et al. Thermo-/pH-Responsive Preservative Delivery Based on TEMPO Cellulose Nanofiber/Cationic Copolymer Hydrogel Film in Fruit Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 1911-1924.

[11] 周步光, 张宇慧, 王平, 等. 丝素/丙烯酰胺/丙烯酸吸水复合材料的紫外光辐照法制备[J]. 纺织学报, 2017, 38(5): 25-30.
ZHOU B G, ZHANG Y H, WANG P, et al. Preparation of Water-Absorbing Composite of Silk Fibroin/Acrylamide/Acrylic Acid by UV Irradiation[J]. Journal of Textile Re-

- search, 2017, 38(5): 25-30.
- [12] HASHEM M S, MAGAR H S. Creative Synthesis of PH-Dependent Nanoporous Pectic Acid Grafted with Acrylamide and Acrylic Acid Copolymer as an Ultra-sensitive and Selective Riboflavin Electrochemical Sensor in Real Samples[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280: 136022.
- [13] ZHANG Y T, LIN X Y, WANG Z M, 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.
- [14] HAN D X, ZHAO H J, GAO L L, et al. Preparation of Carboxymethyl Chitosan/Phytic Acid Composite Hydrogels for Rapid Dye Adsorption in Wastewater Treatment[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127355.
- [15] CUI X F, ZHENG W J, ZOU W, et al. Water-Retaining, Tough and Self-Healing Hydrogels and Their Uses as Fire-Resistant Materials[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(37): 5151-5158.
- [16] SUI X J, GUO H S, CAI C C, et al. Ionic Conductive Hydrogels with Long-Lasting Antifreezing, Water Retention and Self-Regeneration Abilities[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129478.
- [17] YANG Y X, ZHAO X D, WANG S, et al. Ultra-Durable Cell-Free Bioactive Hydrogel with Fast Shape Memory and On-Demand Drug Release for Cartilage Regeneration[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7771.
- [18] SHI X F, WU P Y. A Smart Patch with On-Demand Detachable Adhesion for Bioelectronics[J]. Small, 2021, 17(26): 2101220.
- [19] DANG X G, FU Y T, WANG X C. A Temperature and Pressure Dual-Responsive, Stretchable, Healable, Adhesive, and Biocompatible Carboxymethyl Cellulose-Based Conductive Hydrogels for Flexible Wearable Strain Sensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 246: 115893.
- [20] YANG J H, GAO B B, ZHANG S D, et al. Improved Antibacterial and Mechanical Performances of Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber via Interface Reaction of Oxidized Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 259: 117739.