

湿敏功能材料的制备及应用研究进展*

王艺历¹, 梁晨¹, 刘欣悦¹, 纪文璇¹, 张恒^{1,2,3**}

(1. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 生态化工国家重点实验室培育基地(青岛科技大学), 山东 青岛 266042; 3. 山东省生物化学工程重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:本文综述了近年来湿度敏感功能材料(以下简称湿敏材料)的制备及研究进展,并按照理化性质和生化性质进行分类总结.其中:按照理化性质分为导电型、比色型和形状记忆型湿敏材料;按照生化性质分为可逆型、不可逆型和可生物降解型湿敏材料.通过对不同类型的湿敏材料进行研究进展总结,以期对湿敏材料的开发与其应用领域的不断拓展具有一定的促进作用.

关键词:湿度敏感;湿度检测;功能材料;生物降解

中图分类号: TB34

DOI: 10.19789/j.1004-9398.2021.04.015

0 引言

湿度,是表示大气干燥程度的物理量.对于人体而言,最佳健康湿度为45%~60%,当空气湿度<45%时,会导致皮肤、咽喉和呼吸道干燥,容易引发哮喘等呼吸道疾病;当空气湿度为60%~80%时,人体会感觉闷热难耐;当空气湿度>80%时,过高的湿度会使人体散热困难,从而导致体温升高、心跳加快和头晕恶心等症状^[1].与人类相比,湿度对植物生长的影响更突出,其对植物的蒸腾作用、光合作用、病例发生及生理失调具有显著作用^[2];在一定条件下,湿度高会促进霉菌增长,加速粮食、水果和纺织物等物品变质和霉烂^[3];对于电子设备、商品加工和仓库存储等来说,长期高湿度环境会引起或加速金属腐蚀、机器损坏和电气绝缘性能降低;湿度低的环境,有些产品会产生干裂、脆化、粉化和静电,同样会影响质量和使用性能,而高低湿度交替的环境会加速有些材料的吸湿和金属的腐蚀过程^[4];对于印刷电路板(PCB)和表面安装设备(SMD)等湿敏性原件,当长期暴露于潮湿环境中,其处理器、芯片组、二极管、晶体管和集成电路等容易出现开裂、分层,甚至出现“爆米花”现象而失效^[5].空气湿度过高或过低都会对人体、动物、植物和产品等产生影响,

因此,只有将环境湿度控制在适应的范围内,才能保证正常的生产、生活的有效开展^[6-7],基于此,湿度敏感材料应运而生.

湿度敏感功能材料(以下简称湿敏材料)是一类具备吸附水分子特性的功能材料,其理化性质,如电阻、电容、长度、体积和颜色等,会随环境湿度而响应.基于此,可通过监测材料性质的改变程度达到监测湿度的目的.湿敏材料对湿度响应的灵敏度、湿度变化判断的准确性、材料自身的安全性及其造价成本的经济性等因素在不同应用领域的要求不同,因此,选择并优化湿敏材料的性能及新功能材料的研制和应用一直是湿敏材料领域的研究热点.

经调研,目前,有关湿敏材料研究的总结性文献较少,由此本文综述了近10 a来基于湿敏材料的制备及应用的研究进展,按照理化性质和生化性质进行分类总结,以期推动相关研究的展开及湿敏材料综合性应用的发展,对湿敏材料的开发与应用的不断拓展具有一定的促进作用.

1 湿敏材料的制备方法

近年来,湿敏膜材料因具有可折叠性、强的力学性能等优点,广泛应用于食品外包装、传感器等

收稿日期:2020-08-19

* 国家级大学生创新创业训练计划项目(S202010426012);山东省重点研发计划(公益性科技攻关类)项目(2019GGX102029);青岛市生态化工国家重点实验室培育基地开放课题(KF1706)

** 通信作者:hgzhang@sina.com

产品中;液晶分子是介于液态和晶态之间的一种高分子有序材料,因其光响应结构与湿度密切相关,也逐渐成为湿敏材料的研究热点.以下简要介绍湿敏膜材料及液晶材料的制备方法.

1.1 湿敏膜材料

目前制备湿敏膜材料的主要方法有真空抽滤^[8]、浇铸成膜^[9]、静电纺丝^[10]和溶胶-凝胶法^[11]等.真空抽滤即利用抽气造成的负压加速滤水成膜的方法;浇铸成膜即将待成膜溶液浇铸于成膜容器中,经自然风干或烘箱烘干而成膜;静电纺丝成膜是将聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝,这种方式主要用于生产纳米纤维素膜^[12];溶胶-凝胶法(也称化学溶液沉积法)是一种湿化学技术,将溶液中各类有机物或无机金属盐以分子级别甚至纳米级充分混合制取溶胶液,该溶液经过水解和缩聚反应形成溶胶,进一步聚合反应转变成凝胶,将胶滴在薄膜衬底上用旋转涂膜法得到湿膜并烘烤,使湿膜中的溶剂、水分蒸发制得薄膜^[13].其中,真空抽滤法和浇铸成膜法由于操作容易、设备简单,被广泛采用. Khalifa等^[14]采用真空过滤法(V-CGN)和浸涂法(D-CGN)制备了石墨烯涂布在纤维素纸上的湿度传感器,D-CGN和V-CGN的平均响应时间分别为12.0和9.0 s,而恢复时间为20.0和15.0 s,与D-CGN相比,V-CGN传感器性能的显著提高归功于纤维素纸的优良孔隙率和石墨烯的高比表面积; Zhang等^[15]采用浇铸成膜法将分散良好的丝素/石墨烯悬浮液浇铸制备出柔性导电丝素/石墨烯薄膜,具有优异的电学和力学性能; Li等^[16]通过静电纺丝和热处理技术,制备了含硅聚电解质、聚氧化乙烯和聚苯胺(PANI)复合的纳米纤维膜,可应用于高性能湿度传感器的制备; Kumar等^[17]以叶状SnO₂纳米粒子为骨架,采用溶胶-凝胶法,后经旋转涂膜于100℃烘烤15 min,制备了具有叶片形态的SnO₂薄膜,在相对湿度(RH)为10%~90%时,光电子湿度传感器对SnO₂薄膜的最大平均灵敏度为1.8 nW/% RH.

1.2 液晶湿敏材料

胆甾型液晶材料具有优异的光响应功能,其中手性向列液晶的光响应结构与湿度密切相关,在手性向列相中,手性分子绕垂直于所在平面的方向呈螺旋式旋转,旋转360°时所上升的距离称为螺距(P)^[18].螺距是一个重要的特征参数,手性分子通过吸收或释放水分子调节螺距,可以反射在可见光范

围内不同波长的光,有效地改变了手性向列相液晶的光学性质,呈现出颜色变化^[19].目前,制备液晶湿敏材料的方法主要为蒸发诱导自组装法(EISA)和手性模板法.

1.2.1 EISA

EISA是指溶解的分子及纳米颗粒等结构单元在水分蒸发的条件下,通过非共价键作用(如亲疏水作用、静电作用和氢键作用)自发地缔结成热力学上稳定、结构上确定和性能上特殊的具有液晶效应聚集体的过程^[20]. Chen等^[21]以具有亲水基团的光活性聚合物聚(3,3'-二苯甲酮-4,4'-二羧酸二羧酸聚乙二醇)酯与纤维素纳米晶(CNC)经EISA处理,形成手性向列顺序可调的柔性薄膜,随着相对湿度的增加,PC膜的颜色依次由蓝色变为绿色、黄色、橙色和暗红色,对湿度响应灵敏; Chan等^[22]在羟丙基纤维素(HPC)水溶液中引入戊二醛作为交联剂,蒸发自组装成手性向列液晶相,使薄膜不仅能反射可见光波长范围内的右旋圆偏振(RCP)光,还能反射左旋圆偏振(LCP)光,而不受宏观角度的限制,产生哑光的视觉效果.

1.2.2 手性模板法

手性模板法是将手性向列液晶材料作为模板分散于先驱体溶胶中,经EISA得到手性液晶材料/先驱体复合材料,后经去除模板或去除先驱体,得到有序介孔材料^[23]. Khan等^[24]以CNC为模板和脲/甲醛(UF)树脂共组装,制备了手性向列相介孔酚醛树脂,用碱处理去除UF树脂,然后用乙醇洗涤,再用超临界二氧化碳(CO₂)干燥,得到介孔光子纤维素(MPC); Shopsowitz等^[25]使用经硫酸水解得到的CNC作为手性向列模板,在pH 2.4的CNC悬浮液中加入硅酸乙酯(TMOS)作为硅源先驱体, TMOS被水解得到的均匀混合物,在540℃的空气下,煅烧去除CNC,生成手性向列结构可调的介孔氧化硅薄膜.

2 理化性质分类

为适应不同的应用领域,满足不同的湿度响应需求,现可将湿敏材料分为导电型、比色型和形状记忆型湿敏材料,因制备原料理化性质的不同,材料在不同的湿度环境会出现不同的响应现象,完成预期作用目标.以下将简要介绍上述材料的应用及发展趋势.

2.1 导电型湿敏材料

导电型湿敏材料传感器是通过监测感湿材料

性质的变化,如电解质、陶瓷、聚合物和金属氧化物的电阻、电容、折射率、电感和压电响应等参数,监测周围环境的含水量^[26].这其中以电阻式和电容式湿度传感器的研究最多.

电阻式湿度传感器是最早研究和应用的湿度传感器,其原理是利用环境湿度的变化引起元件阻抗的变化,通过测量电压、电流或电阻等的变化来反应湿度变化^[27]. Guo等^[5]利用双光束激光干涉(TBLI)技术,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性基板上,对氧化石墨烯(GO)进行还原、纳米化,制备了还原氧化石墨烯(RGO)电阻式湿度传感器,该传感器具有较高的传感性能,且传感器的响应/恢复时间可调; Mondal等^[28]基于二硫化钼(MoS_2)蜂窝结构(AMHS)制备了一种电阻式湿度传感器,因其结构具有更大的表面积和吸湿孔,该传感器的湿度敏感性比 MoS_2 薄膜制备的湿度传感器高出26倍以上,在RH为20%~85%时,可对大气、人体呼吸的湿度做出快速响应; Karimov等^[29]将钒络合物薄膜作为湿敏材料包覆在预处理后的金电极上,研制了一种表面型电阻式湿度传感器,在RH为35%~70%时,测得传感器的电阻随湿度的增加呈线性下降,具有较高的灵敏度,利于在环境湿度监测仪器中应用.

电容式湿度传感器,是利用湿敏材料对水分子的吸附改变了介电常数和电容,测定元件的电容量,实现环境相对湿度的测量^[25],该传感器因灵敏度较高、线性度好而在实际应用中较多. Aziz等^[30]采用钒基2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁活性层(VOPcPhO)在Al电极和Au电极之间旋转浇铸制成VOPcPhO薄膜,成功制作了表面型Al/VOPcPhO/Au电容式湿度传感器,在RH为0~87%时,其电容随湿度的增加而线性增加,这与水蒸气的吸附和载流子的转移引起电容响应有关; Liu等^[26]将苯四甲酸二酐(PMDA)、对氨基二苯醚(ODA)与 TiO_2 粒子混合,获得一种灵敏度高、迟滞小和测湿范围宽的高分子湿度敏感层,在RH为10%~90%时,传感器的灵敏度为0.85 pF/% RH,在RH为60%时,具有95‰的RH超低迟滞,连续测试120 h电容值稳定,最大RH漂移为17‰; Hassan等^[31]以聚3,4-乙烯二氧噻吩掺杂的聚苯乙烯磺酸阴离子(PEDOT:PSS)、甲基红($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$)和GO薄膜为传感层,通过检测阻抗的变化来监测周围环境中的湿度,3种活性材料实现了RH在0~100%的有效监测,响应时间为1.0 s,恢复时间为3.5 s,实现了湿度传感器的高灵敏度、

全范围检测.

以上研究说明,聚合物由于其良好的吸湿性和介电性,已被广泛用于电容式湿度传感器的传感材料,但在高湿度条件下,聚合物的稳定性较差,并且湿度响应范围有限,存在漂移现象.因此,如何提高湿度传感器灵敏度和监测范围仍是今后研究的重点,特别是新材料如石墨烯、碳纳米管等纳米材料的应用,添加很少量的石墨烯或其衍生物作掺杂剂,就能大大提高聚合物的湿敏性能,开发并制备高性能湿度传感器是实现高精度、全范围实时湿度监测的重要前提.

2.2 比色型湿敏材料

比色型湿敏材料是通过监测湿度敏感化合物随环境湿度发生颜色变化,实现湿度检测,该材料颜色变化明显,易于观察,具有非常广阔的发展空间.比色型湿度敏感化合物包括无机物和有机物2类.其中,常用比色型湿敏无机化合物包括 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CuCl_2 和 CuBr_2 等,由于这些颜色指示剂不可回收、难于降解,会带来环境污染问题,威胁人体健康;常用比色型湿敏有机化合物主要为胆甾型液晶,通常由不可降解的芳香族聚酯或聚酰胺树脂合成,不仅会造成有害的污染问题,而且生产成本较高^[32].手性向列型液晶材料CNC作为胆甾型液晶的一种,具有优异的光响应性和湿度响应特性^[18],在比色材料领域引起了广泛研究.以下主要介绍湿度敏感型有机化合物CNC的研究.

CNC薄膜本身含有丰富的亲水羟基,可被用作最简单的光子湿度传感器.然而,由于CNC的高结晶度以及CNC棒之间的强氢键,CNC薄膜的刚性大,使其对湿度刺激不产生感应.此外,水分子扩散缓慢导致CNC膜颜色响应的时间较长.因此,研究者通过内部掺杂聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酰胺(PAA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等刺激敏感物质,来改善CNC膜的性能. Gu等^[32]利用EISA技术,将具有增塑、增容作用的中性聚合物PEG引入CNC涂层进行改性,显著提高了CNC涂层的延展性、吸水性; Lu等^[33]利用手性向列型CNC、PAA和戊二醛研制出了一种灵敏度高、稳定性好的湿度指示器,当RH由11%增大到97%时,PAA的体积因吸水增大,导致CNC螺距增大,复合材料颜色由绿色变为红色,响应时间为2~3 min; Gao和Jin等^[34]制备了具有手性向列相结构的CNC/PVP纳米复合薄膜,作为检测乙醇中水分含量的试纸,PVP的加入增强了

CNC/PVP的结构颜色对膨胀状态下CNC体积变化的敏感响应,色差明显,提高了视觉分辨能力,响应时间为2 min;Wan等^[18]将CNC与水性聚氨酯(WPU)乳液共组装,制备出具有彩虹色的手性向列相结构CNC/WPU复合薄膜,WPU的加入有效地保留了CNC手性向列结构,同时提高了薄膜的柔韧性,在不同体积比的乙醇与水的溶剂下,随着湿度的改变,湿润区域颜色在几秒内实现可逆变色(图1);Zhang等^[35]采用纤维素溶剂N-甲基吗啉-N-氧化物水溶液(NMMO)对CNC光子薄膜进行改性,制备了基于CNC的比色湿敏薄膜,且由于NMMO的加入扩大了CNC薄膜响应色彩范围(图2),实现RH在14%~97%的有效监测,响应时间<2 min.

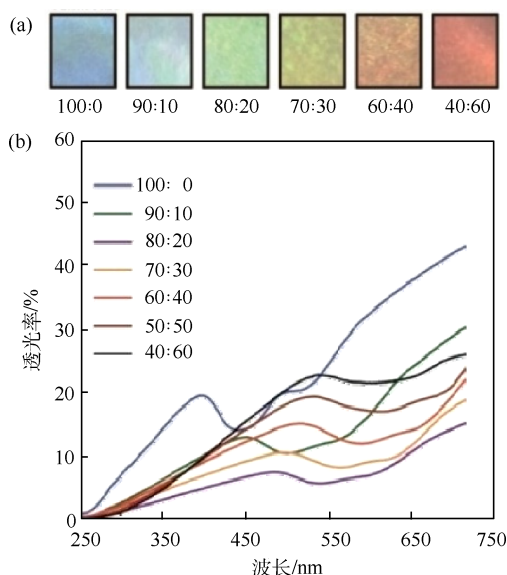


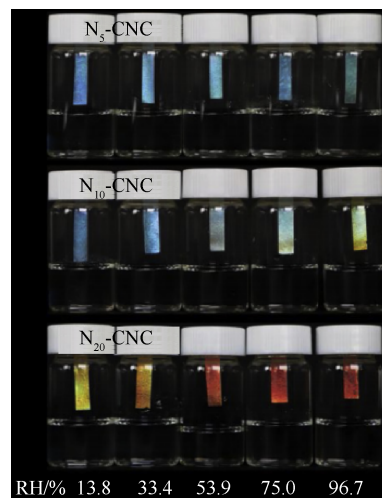
图1 不同体积比乙醇与水的溶剂下的纳米纤维素(CNC)/水性聚氨酯复合薄膜性质^[18]

(a)颜色反应;(b)紫外-可见光吸收光谱

CNC手性液晶分子是比色型湿敏材料的一种,变色原理是基于手性分子各向异性的存在,材料的特性参数很容易受到湿度变化,表现出光学结构的颜色变化.手性液晶材料的亲水性和光响应特性,以及其具有高性能、低成本和环境友好等特点被学术界高度关注,通过设计其随湿度变化引起螺距改变的方式,以含有氢键基团的亲水性分子或其他响应基团为中间体,可以制备出多种多样的比色型湿敏材料,新型比色型湿敏材料的设计与开发已成为一个重要课题.

2.3 形状记忆型湿敏材料

形状记忆聚合物(SMP)作为一种功能材料,在



注:RH为相对湿度.

图2 改性纳米纤维素薄膜的湿度响应比色图^[35]

水^[36]、紫外线、光^[37]、温度^[38-39]或溶剂等外部条件的刺激下,会由折叠状态恢复到其原始形状,被广泛应用于药物释放、生物医学设备、电子工程和纺织等领域^[40-41].在湿度响应方面,形状记忆材料表现出良好的湿度敏感性,以下将介绍具有一定代表性的形状记忆型湿敏材料.

常见的形状记忆型湿敏材料大多以湿敏有机物作为填料,如纤维素、多元醇等具有刚性和亲水性的物质,与其他柔性聚合物共混可以将纳米填料的刚性、热稳定性与聚合物的柔韧性、延展性结合^[42].Dagnon等^[42]用聚丁二烯(PBD)作为疏水低模量基体,并用亲水性纤维素晶须(TW)作为高模量填料,制备了仿生、湿度响应型纳米复合材料,TW的体积分数为20%的PBD/TW复合材料,其拉伸存储模量从0.5 MPa增加到约324.0 MPa,遇水时可产生高达16倍的动力学弹性模量的变化;Wu等^[43]采用溶液混合/浇铸法以聚乙烯醇(PVA)亚微米颗粒为亲水相,热塑性聚氨酯(TPU)为弹性源和基体,PVA的加入,增强了TPU复合材料的杨氏模量和形状固定度,水作为PVA相的增塑剂,降低了材料的模量,可产生高达16倍的可逆模量变化,使TPU的形状固定率(Rf)从67%增加到97%,形状恢复率(Rr)保持在97%~98%;Mendez等^[44]将刚性棉纤维素纳米晶须(CNW)与橡胶聚氨酯(PU)溶液共混,制备了CNW/PU形状记忆型湿敏材料,其结构随湿度变化的示意如图3所示,含10%和20%CNW的纳米复合材料Rf分别为61%和74%,Rr分别为44%和55%,在干燥条件下(RH<45%),这种形变的临时形状可保持24 h以上,且具有良好的机械适应性和

形状记忆功能;Zhang等^[45]利用琼脂糖和聚丙烯酰胺(PAM)制备了一系列预拉伸双网(DN)聚合物薄膜,其随湿度的变化表现出快速而明显的变形(图4),拉伸后的薄膜干燥后可以很好地固定成各种临时形状,通过水的触发可以在短时间内恢复原来热力学稳定的形状,Rf和Rr均接近100%,通过拉伸方向可以方便地控制薄膜的形变方向,整个形变过程仅需1.5 s.

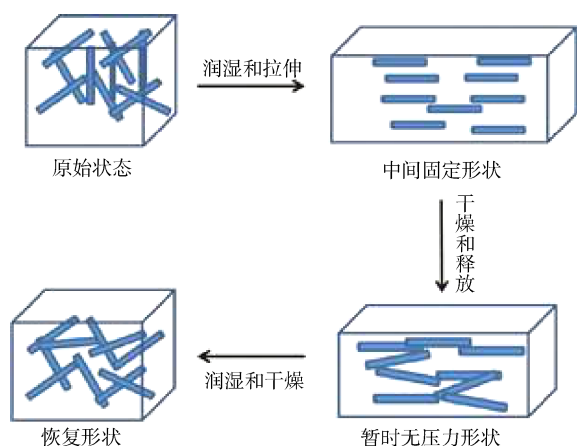


图3 形状记忆型湿敏材料的湿度响应示意^[44]

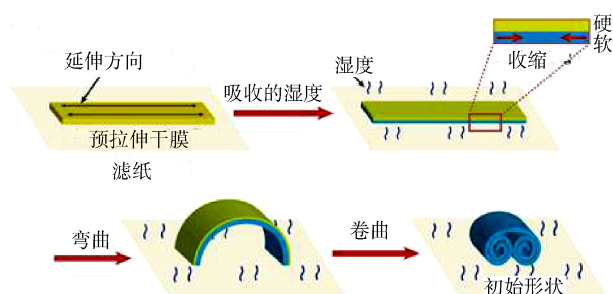


图4 琼脂/聚丙烯酰胺薄膜的湿敏变形机理示意^[45]

近年来,虽然国内外学者一直致力于形状记忆型湿敏材料的研发制备,但由于其响应速度较慢、形变不可控等因素使其在医药、生物医学设备制造等领域的应用受到限制.在此背景下,研究这些复合材料的水诱导机械开关的初始动力学也很有应用价值,同时尝试开发多重响应机制,进一步扩大自适应装置、生物医学、软机器人和传感器领域应用范围.

3 生化性质分类

由于不同的湿敏材料其原料自身或额外引入物质具有独特的生化性质,会随环境湿度的改变而产生变化,从而赋予湿敏材料不同的响应形式与特

性.以下将从可逆型、不可逆型和可生物降解型湿敏材料3个研究方向,简要阐述其应用与发展趋势.

3.1 可逆型湿敏材料

可逆型湿敏材料是当前研究最广泛的湿敏材料,其原理是材料自身的性质会随环境湿度的变化而变化,如介电常数、颜色和体积等,可以对湿度进行实时监测,在防伪、涂料和呼吸监测^[46]等领域应用较为广泛.

Mohit等^[46]报告了一种基于二维硒化锡/多壁碳纳米管($\text{SnSe}_2/\text{MWCNT}$)纳米杂化材料的湿度传感器,该材料具有较大的比表面积,在RH为10%~70%时,其电流具有良好的线性响应,响应时间和恢复时间分别为1.8和2.9 s,最大电流灵敏度为857%,实现对微小湿度变化的高识别能力;Li等^[47]报道了用丝素(SF)溶液旋转涂覆的一层亚微米湿敏薄膜,由于SF的高亲水性,当RH在10%~90%时,薄膜在5.0 s内发生明显的黄色和紫色过渡颜色变化,具有良好的可逆性和耐用性;Tian等^[48]将丙烯酸胺(AAm)溶液渗透到乳胶球体聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)光子晶体P(St-MMA-AA)PC模板中进行光聚合,结合PAAm的湿敏性和PC模板的结构颜色,制备PAAm-P(St-MMA-AA)彩色湿敏光子晶体水凝胶,随着湿度增大,PAAm吸收水分迅速膨胀,拉大了乳胶球之间的距离,同时水凝胶发生从透明到紫、蓝、青、绿和红的颜色变化,覆盖整个可见光范围,实现RH从20%~100%的可逆湿度监测.

可逆型湿敏材料的种类日趋丰富,但其无法记录商品曾触湿度峰值,应用仍具有局限性.未来应不断完善湿度响应机制,使响应时间和恢复时间尽可能减小,丰富湿敏材料的种类及应用领域,使可逆型湿敏材料多元化发展.

3.2 不可逆型湿敏材料

不可逆型湿敏材料是通过在材料中引入可以与水分发生不可逆反应的物质,产生体积、颜色和形状等变化,实现材料的湿度记忆功能.对于仓库存储、药物包装和产品输送等对湿度要求严格的领域而言,不可逆湿敏材料可以指示环境曾触及的湿度峰值,判断环境湿度是否曾超过精密电子设备湿度阈值,药品或食品是否存在变质等风险,解决了可逆型湿敏材料的缺陷.

Sandra等^[49]利用三聚磷酸钠(STPP)将 CuSO_4 微囊化在离子交联壳聚糖中,并涂覆于纸基材上,通

过滴入 NaBH_4 水溶液将 CuSO_4 还原成 Cu , 当 RH 由 0 增至 100%, Cu 被 O_2 与 H_2O 氧化成 Cu^{2+} 而由深棕色变为蓝色, 显示出其作为包装上的传感器在不可逆湿度指示方面的优良性能; Mergu 等^[50] 研发了一种基于共轭聚二乙炔结构变化显色的湿度传感器, 将其整合到油墨当中, 可以应用在大多数实体表面上记录湿度峰值, 特别是在 $\text{RH} > 80\%$ 的情况下, 喷墨打印的纸张图像在 $< 1.0 \text{ s}$ 的时间内显示出对湿度的超快蓝-红比色响应; 科莱恩公司研发了一种新型不可逆湿度指示卡^[51], 该指示卡在卡面设置分割若干不同位点, 各个位点使用清晰标记显示点边界, 点内施以不同原料配比组合物, 组合物包括金属卤化物等可潮解材料、染料及辛基苯氧基聚乙氧基乙醇等特定改性剂, 当指示卡暴露的 $\text{RH} > 60\%$ 时, 点内湿敏材料潮解迁移出所述点, 产生了便于观察的不可逆颜色迁移。

目前, 国内外对于不可逆型湿敏材料的研究相对较少, 市场上投入使用的产品更是少之又少. 不可逆型湿敏材料以记录环境过去所处湿度峰值的特点, 为药物、食品供应商和湿敏元件制造商等提供新的湿度监控方式. 未来可在纵向和横向方向进行研究: 纵向应加深对不可逆型湿敏材料的研发, 寻找更加合适的湿度变化表征量; 横向应丰富市场现有不可逆型湿敏材料的种类, 推进智能不可逆型湿敏材料由理论层面向商品应用转化的局面。

3.3 可生物降解型湿敏材料

可生物降解型湿敏材料是指能通过物理、化学和微生物作用等方式最终降解为 H_2O 、 CO_2 和生物物质, 进入自然界循环的湿敏材料. 可生物降解型材料的应用会大幅改善土地与海洋中的塑化现象^[52-53], 进而保护环境, 实现可持续性发展. 依据所含天然有机高分子的性质, 可分为多聚糖可生物降解型湿敏材料和蛋白质可生物降解型湿敏材料 2 类。

多聚糖可生物降解型湿敏材料中, 纤维素作为多糖中的代表物质, 因具有储量丰富、价廉和生物相容性好等特点, 目前已成为最常用的生物物质材料之一. 此外, 非纤维素系列物质的其他多聚糖也可作为基质构成湿敏材料. Cazón 等^[54] 将再生纤维素基薄膜、甘油和聚乙烯醇 (PVOH) 结合, 制成可生物降解型湿敏材料, 随着环境湿度的增加, 水蒸汽渗透率从 $5.15 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 增加到 $5.44 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 当水蒸汽含量更高时, 渗透效果更加显著; Zhang 等^[55] 利用具有独特光学特性的纳米晶纤

维素制备湿敏薄膜, 该薄膜遇水可自发改变螺距, 发生溶胀现象, 在干、湿 2 种状态转化下, 2.0 s 内实现从深蓝到橘红色的颜色转变; Stoklosa 等^[56] 将高粱中的亲水性阿拉伯木聚糖作为成膜剂, 添加甘油制得复合膜, 进一步提高了聚合物链的流动性, 增加了水的扩散速率, 当 $\text{RH} > 50\%$ 时, 吸水率接近指数增长, 最高可至 76%; Qi 等^[57] 研制的石墨烯量子点-壳聚糖 (GQDs-CS) 湿敏膜材料, 响应速度和恢复时间分别为 36.0 和 3.0 s , 湿度滞后小, 该材料能够提供更多的水吸附位, 具有高灵敏度、可重现性、可逆性、长期稳定性和基本全范围湿度监测的特点。

蛋白质可生物降解型湿敏材料中, Pereira 等^[58] 使用胶原蛋白部分水解的生物高聚物作为基体, 在明胶基中添加少量纳米氧化锌 (ZnO-NPs) 和甘油制备可生物降解型湿敏材料, 实现相对湿度变化呈线性响应, 存储过程稳定、数据保留时间长、恢复时间快, 灵敏度高达 99%, 该材料已被用作相对湿度传感器的敏感层; Bibi 等^[59] 将脱除二硫键处理后小麦面筋作为原料, 制得高介电灵敏度传感器湿敏材料, 因被吸附的环境水会与小麦面筋蛋白质链中的高亲水性氨基酸形成氢键, 通过提高偶极运动和转动效果, 使得介电值随相对湿度的增加而增加, 灵敏度相较于过往的 $4.50 \text{ fF}/\% \text{ RH}$, 提高到 $(10.00 \pm 0.43) \text{ fF}/\% \text{ RH}$ 。

目前, 天然高分子环境友好材料的开发与应用主要存在的问题是, 虽然多数原料价格低廉, 但因生产工艺成本的附加与限制, 往往成品价格较高、消费受众较少. 为此应在合理利用储量丰富的生物物质资源的基础上, 充分发挥材料特性, 优化生产工艺, 研究价廉、安全的可生物降解型湿敏材料. 此外, 要将可生物降解型湿敏材料应用于实际的生产生活中, 使其兼具食品包装、医药等应用领域的潜在要求, 拓宽产品的受众范围。

4 结束语

湿敏材料作为一类功能化材料, 将以其独特的性能在信息记录、颜色防伪和医用探针等领域具有广阔的潜在应用价值. 本文综述了现阶段导电型、比色型和形状记忆湿敏型 3 种湿敏功能材料的制备与应用, 及其在可逆型、不可逆型和可生物降解型湿敏材料研究方向的发展趋势. 今后的研究可以关注于不断提高材料的湿敏性能及稳定性能, 研发湿度响应与其他响应材料结合, 拓宽多重刺激响应

性,拓展湿敏材料的应用范围和领域,突破开发成本及技术水平等限制,其工业化生产和适应不

同领域的商业化应用,将是未来的重要挑战和极大的发展机遇。

参 考 文 献

- [1] BUONOCORE C, DEVECCHI R, SCALCO V, et al. Influence of relative air humidity and movement on human thermal perception in classrooms in a hot and humid climate[J]. *Building and Environment*, 2018, 146: 98–106.
- [2] FANOURAKIS D, HEUVELINK E, CARVALHO S M P, et al. A comprehensive analysis of the physiological and anatomical components involved in higher water loss rates after leaf development at high humidity[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2013, 170(10): 890–898.
- [3] 王宁, 魏传超, 吉曹源, 等. 健康空调来自对微生物的关注: 探析室内温湿度对微生物繁殖状态的影响规律及在家用空调设计中的应用[J]. *洁净与空调技术*, 2020(1): 107–111.
- [4] 赵肖斌. 温度、湿度应力在电气电子产品失效中的作用探讨[J]. *中国新通信*, 2020(3): 224.
- [5] GUO L, JIANG H B, SHAO R Q, et al. Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nano structuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device[J]. *Carbon*, 2012, 50(4): 1667–1673.
- [6] JAIN S, CHAKANE S, SAMUI A B, et al. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites[J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2003, 96(1/2): 124–129.
- [7] MADDANIMATH T, MULLA I S, SAINKAR S R, et al. Humidity sensing properties of surface functionalised polyethylene and polypropylene films[J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2002, 81(2): 141–151.
- [8] LIU F, LI Y C, HAO S, et al. Well-aligned MXene/chitosan films with humidity response for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 243: 116467.
- [9] OKAHISA Y, MATSUOKA K, YAMADA K, et al. Comparison of polyvinyl alcohol films reinforced with cellulose nanofibers derived from oil palm by impregnating and casting methods[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116907.
- [10] PIRANI S, ABUSHAMMALA H, HASHAIKEH R. Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-based composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5): 3345–3354.
- [11] NIU X, LIU J, LIU W, et al. Flexible free-standing films morphology characterization: PVA/silica polymer network dispersed cholesteric liquid crystals films by sol-gel method[J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(9): 1396–1402.
- [12] GODINHO M H, ALMEIDA P L, FIGUEIRINHAS J L. From cellulosic based liquid crystalline sheared solutions to 1D and 2D soft materials[J]. *Materials*, 2014, 7(6): 4601–4627.
- [13] BENIWAL A, SAHU P K, SHARMA S. Sol-gel spin coating assisted room temperature operated nanostructured ZnO ethanol sensor with behavior transformation[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 88(2): 322–333.
- [14] KHALIFA M, GÜNTHER W, LAMMER H, et al. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 266: 116420.
- [15] ZHANG H R, ZHAO J T, XING T L, et al. Fabrication of silk fibroin/graphene film with high electrical conductivity and humidity sensitivity[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1774.
- [16] LI P, LI Y, YING B, et al. Electrospun nanofibers of polymer composite as a promising humidity sensitive material[J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2009, 141(2): 390–395.
- [17] KUMAR P, KHADTARE S, PARK J, et al. Fabrication of leaf shaped SnO₂ nanoparticles via sol-gel route and its application for the optoelectronic humidity sensor[J]. *Materials Letters*, 2020, 278: 128451.
- [18] WAN H, LI X F, ZHANG L, et al. Rapidly responsive and flexible chiral nematic cellulose nanocrystal composites as multifunctional rewritable photonic papers with eco-friendly inks[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2018, 10(6): 5918–5925.
- [19] 赵国敏. 比色湿敏型NCC/PAA膜的构筑及调控机制[D]. 南京: 南京林业大学, 2018.
- [20] 姚一军, 王鸿儒. 纤维素自组装材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 599–609.
- [21] CHEN H H, HOU A Q, ZHENG C W, et al. Light- and humidity-responsive chiral nematic photonic crystal films based on cellulose nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2020, 12(21): 24505–24511.
- [22] CHAN C L C, BAY M M, JACUCCI G, et al. Visual appearance of chiral nematic cellulose-based photonic films: angular and polarization independent color response with a twist[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1905151.

- [23] 黄兴,冯坚,张思钊,等.纤维素纳米晶模板法制备有序介孔材料研究进展[J].功能材料信息,2017,14(3):25-32.
- [24] KHAN M K,BSOUL A,WALUS K,et al. Photonic patterns printed in chiral nematic mesoporous resins[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2015,127(14):4378-4382.
- [25] SHOPSOWITZ K E,QI H,HAMAD W Y,et al. Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures[J]. *Nature*,2010,468(7322):422-425.
- [26] LIU M Q,WANG C,KIM N Y. High-sensitivity and low-hysteresis porous mim type capacitive humidity sensor using functional polymer mixed with TiO₂ microparticles[J]. *Sensors*,2017,17(2):284.
- [27] 范开成.高分子纳米复合气湿敏材料和传感器研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [28] MONDAL S,KIM S J,CHOI C G. Honeycomb-like MoS₂ nanotube array-based wearable sensors for noninvasive detection of human skin moisture[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*,2020,12(14):17029-17038.
- [29] KARIMOV K S,SALEEM M,MAHROOF-TAHIR M,et al. Resistive humidity sensor based on vanadium complex films[J]. *Journal of Semiconductors*,2014,35(9):39-42.
- [30] AZIZ K,SULAIMAN K,KARIMOV S,et al. Investigation of optical and humidity-sensing properties of vanadyl phthalocyanine-derivative thin films[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*,2012,566(1):22-32.
- [31] HASSAN G,SAJID M,CHOI C. Highly sensitive and full range detectable humidity sensor using PEDOT:PSS, methyl red and graphene oxide materials[J]. *Scientific Reports*,2019,9(1):15227.
- [32] GU M Y,JIANG C Y,LIU D G,et al. Cellulose nanocrystal/poly (ethylene glycol) composite as an iridescent coating on polymer substrates: structure-color and interface adhesion [J]. *ACS Applied Materials & interfaces*,2016,8(47):32565-32573.
- [33] LU T,PAN H,MA J,et al. Cellulose nanocrystals/polyacrylamide composites of high sensitivity and cycling performance to gauge humidity[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*,2017,9(21):18231-18237.
- [34] GAO Y L,JIN Z X. Iridescent chiral nematic cellulose nanocrystal/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films for distinguishing similar organic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & engineering*,2018,6(5):6192-6202.
- [35] ZHANG Y,TIAN Z J,FU Y J,et al. Responsive and patterned cellulose nanocrystal films modified by N-methylmorpholine-N-oxide[J]. *Carbohydrate Polymers*,2020,228:115387.
- [36] LIU Y,LI Y,CHEN H M,et al. Water-induced shape-memory poly(d,l-lactide)/microcrystalline cellulose composites[J]. *Carbohydrate Polymers*,2014,104:101-108.
- [37] ROSE A,ZHU Z G,MADIGAN C F,et al. Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers[J]. *Nature*,2005,434(7035):876-879.
- [38] TANG J K,ZHOU Y,WAN L Q,et al. Automatically programmable shape-memory polymers based on asymmetric swelling of bilayer structures[J]. *Macromolecular Rapid Communications*,2018,39(9):180039.
- [39] YUAN J,NERI W,ZAKRI C,et al. Shape memory nanocomposite fibers for untethered high-energy microengines[J]. *Science*,2019,365(6449):155-158.
- [40] DU H Y,ZHANG J H. Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol)[J]. *Soft Matter*,2010,6(14):3370-3376.
- [41] HUANG J H,LIAO J X,WANG T,et al. Super strong dopamine hydrogels with shape memory and bioinspired actuating behaviours modulated by solvent exchange[J]. *Soft Matter*,2018,14(13):2500-2507.
- [42] DAGNON K L,SHANMUGANATHAN K,WEDER C,et al. Water-triggered modulus changes of cellulose nanofiber nanocomposites with hydrophobic polymer matrices[J]. *Macromolecules*,2012,45(11):4707-4715.
- [43] WU T F,O'KELLY K,CHEN B Q. Poly(vinyl alcohol) particle-reinforced elastomer composites with water-active shape-memory effects[J]. *European Polymer Journal*,2014,53:230-237.
- [44] MENDEZ J,ANNAMALAI P K,EICHHORN S J,et al. Bioinspired mechanically adaptive polymer nanocomposites with water-activated shape-memory effect [J]. *Macromolecules*,2011,44(17):6827-6835.
- [45] ZHANG Y,ZHOU S F,ZHANG L D,et al. Pre-stretched double network polymer films based on agarose and polyacrylamide with sensitive humidity-responsive deformation, shape memory, and self-healing properties[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*,2020,221(5):1900518.
- [46] MOHIT T,PRATIK M,SANJAY B,et al. Humidity sensor based on two-dimensional SnSe₂/MWCNT nanohybrids for the online monitoring of human respiration and a touchless positioning interface[J]. *ACS Sustainable Chemistry & engineering*

- ing, 2020, 33(8): 12595–12602.
- [47] LI Q, QI N, PENG Y, et al. Sub-micron silk fibroin film with high humidity sensibility through color changing[J]. RSC Advances, 2017, 7(29): 17889–17897.
- [48] TIAN E T, WANG J X, ZHENG Y M, et al. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(10): 1116–1122.
- [49] SANDRA R L, JORGE T, EDUARDO F, et al. Microencapsulation of copper(ii) sulfate in ionically cross-linked chitosan by spray drying for the development of irreversible moisture indicators in paper packaging[J]. Polymers, 2020, 12(9): 2039.
- [50] MERGU N, KIM H, RYU J, et al. A simple and fast responsive colorimetric moisture sensor based on symmetrical conjugated polymer[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2020, 311: 127906.
- [51] 科莱恩公司. 不可逆湿度指示卡: 201880033353.8[P]. 2018-12-13.
- [52] 金林宇, 何思远, 李丹, 等. 可降解材料现状及其在海洋领域的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(19): 108–115.
- [53] 何乐, 陈复生, 刘伯业, 等. 天然高分子可降解材料的研究与发展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 4–6+14.
- [54] CAZÓN P, VELÁZQUEZ G, VÁZQUEZ M. Regenerated cellulose films combined with glycerol and polyvinyl alcohol: effect of moisture content on the physical properties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105657.
- [55] ZHANG Y P, CHODAVARAPU V P, KIRK A G, et al. Structured color humidity indicator from reversible pitch tuning in self-assembled nanocrystalline cellulose films[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2013, 176: 692–697.
- [56] STOKLOSA R J, LATONA R J, BONNAILLIE L M, et al. Evaluation of arabinoxylan isolated from sorghum bran, biomass, and bagasse for film formation[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 213: 382–392.
- [57] QI P J, ZHANG T, SHAO J R, et al. A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites[J]. Sensors and Actuators A (Physical), 2019, 287: 93–101.
- [58] PEREIRA P F, PICCIANI P H, CALADO V M, et al. Gelatin-based nanobiocomposite films as sensitive layers for monitoring relative humidity in food packaging[J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, 13(6): 1063–1073.
- [59] BIBI F, GUILLAUME C, SORLI B, et al. Plant polymer as sensing material: exploring environmental sensitivity of dielectric properties using interdigital capacitors at ultra-high frequency[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2016, 230: 212–222.

Research progress in the preparation and application of moisture sensitive functional materials

WANG Yili¹, LIANG Chen¹, LIU Xinyue¹, JI Wenxuan¹, ZHANG Heng^{1,2,3}

(1. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042; 2. State Key Laboratory Base of Eco-chemical Engineering (Qingdao University of Science & Technology), Qingdao Shandong 266042; 3. Shandong Provincial Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao Shandong 266042)

Abstract: The research progress in the preparation and research progress of moisture-sensitive functional materials are reviewed in recent years, and classified and summarized them according to their physical and chemical properties in this paper. According to their biochemical properties, they can be divided into reversible, irreversible and biodegradable wet sensitive materials. By summarizing the research progress of different types of moisture sensitive materials, it is expected to promote the development of moisture sensitive materials and the continuous expansion of their application fields.

Keywords: humidity sensitivity; humidity detection; functional materials; biodegradation

(责任编辑:王 媛)