

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.003

多重非共价相互作用协同构筑κ-卡拉胶基 纳米复合水凝胶及其性能

匡倩,徐馨怡,丁思彦,景占鑫
(广东海洋大学化学与环境学院,广东湛江 524088)

摘要:为提高κ-卡拉胶基水凝胶的性能,提出了一种多重非共价相互作用协同构筑κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的方法。在κ-卡拉胶、铝离子和氧化石墨烯(GO)存在下,通过丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)之间的共聚反应以及KCl溶液浸泡过程制备了κ-卡拉胶/聚(丙烯酰胺-共聚-丙烯酸)-Al³⁺/GO(CA/PAMAA-Al³⁺/GO)纳米复合水凝胶。分析了制备的CA/PAMAA-Al³⁺/GO双网状纳米复合水凝胶的化学结构,并评价了其溶胀性能、力学性能、流变性能和自愈性能。结果表明,水凝胶的形成主要依赖于非共价键,如聚合物链与GO之间的氢键、羧基阴离子与Al³⁺之间的金属配位以及KCl诱导的聚合物链缠结。水凝胶的组成,如GO含量、Al³⁺含量和AM/AA比例等影响了其溶胀性能、表面形貌和力学性能。AM/AA比例为5/5,Al³⁺含量为0.20 mmol,GO质量分数为4%(CA/PAMAA_{5/5}-Al³⁺_{0.20}/GO_{4%})的水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别可以达到348.7 kPa和1 423%。与纯水凝胶相比,GO的引入显著改善了水凝胶的韧性和自恢复能力。此外,CA/PAMAA/GO水凝胶也具有一定的自愈合能力。因此,该研究为制备性能良好的κ-卡拉胶基水凝胶提供了一种新的策略。

关键词: κ-卡拉胶;水凝胶;纳米复合;性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0013-09

Synergistic construction of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels by multiple noncovalent interactions and their properties

KUANG Qian, XU Xinyi, DING Siyan, JING Zhanxin

(College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract : In order to improve the properties of κ-carrageenan-based hydrogel, a method of constructing κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogel with multiple non-covalent interactions was proposed. κ-carrageenan/poly (acrylamide-co-acrylic acid)-Al³⁺/graphene oxide (CA/PAMAA-Al³⁺/GO) nanocomposite hydrogels were prepared by copolymerization between acrylamide and acrylic acid, and immersion in KCl solution in the presence of κ-carrageenan, aluminum ion and graphene oxide. The chemical structure of the prepared CA/PAMAA-Al³⁺/GO nanocomposite hydrogel was analyzed, and its swelling, mechanical, rheological and self-healing properties were evaluated. The results show that the formation of hydrogels is mainly dependent on non-covalent bonds, such as hydrogen bonds between polymer chains and graphene oxide, metal coordination between carboxyl anions and Al³⁺, and KCl-induced entanglement of polymer chains. The composition of the hydrogel, such as graphene oxide content, Al³⁺ content and AM/AA ratio, affects its swelling properties, surface morphology and mechanical properties. The tensile strength and elongation at break of CA/PAMAA_{5/5}-Al³⁺_{0.20}/GO_{4%} hydrogel can reach 348.7 kPa and 1 423%, respectively. Compared with the neat hydrogel, the introduction of graphene oxide significantly improve the toughness and self-recovery ability of hydrogels. In addition, CA/PAMAA/GO hydrogels also have certain self-healing ability. Therefore, this study provides a new strategy for the preparation of κ-carrageenan-based hydrogels with excellent properties.

Keywords : κ-carrageenan ; hydrogel ; nanocomposite ; property

基金项目: 广东海洋大学本科生创新团队项目 (CXTD2023018), 省级大学生创新创业项目 (S202310566061)

通信作者: 景占鑫, 副教授, 主要研究方向为生物材料

收稿日期: 2024-06-01

引用格式: 匡倩, 徐馨怡, 丁思彦, 等. 多重非共价相互作用协同构筑κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶及其性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 13-21.

KUANG Qian, XU Xinyi, DING Siyan, et al. Synergistic construction of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels by multiple noncovalent interactions and their properties[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 13-21.

近年来,随着水凝胶材料在许多领域广泛使用,水凝胶被要求具有高强度和高韧性,以满足其在肌腱、软骨和韧带等承重体系中的应用^[1-2]。为了提高水凝胶的力学性能,许多制备水凝胶的方法如纳米复合水凝胶^[3]、双网络水凝胶^[4]、离子水凝胶^[5]和大分子微球水凝胶^[6]已经被报道和应用。纳米复合水凝胶被认为是改善水凝胶性能最简单的方法。纳米复合水凝胶克服了传统化学交联水凝胶的局限性,被认为是一种革命性的水凝胶^[7]。许多纳米颗粒,如氧化石墨烯(GO)^[8]、黏土^[9]、纤维素纳米纤维^[10]、纳米二氧化硅^[11],已被用于水凝胶的改性。然而,由于纳米粒子与聚合物基体的相容性较差,所以纳米粒子在水凝胶网络中的分散是一个必须解决的核心问题。GO是从石墨剥离制备的含有羟基、羧基、羰基和环氧化物等含氧基团的纳米粒子^[12]。所以,GO可以很容易地通过氢键作用分散在水中,这将促进GO在水凝胶网络中的分散。已经有报道证实^[13-14],GO和水凝胶网络之间强烈的分子间相互作用显著改善了水凝胶的力学性能。

κ -卡拉胶是一类从红藻中提取的硫酸酯化的聚多糖,已经被应用于食品和医药领域^[15-16]。由于 κ -卡拉胶是一种阴离子聚多糖,一些阳离子会影响单链-螺旋结构之间的转变及其螺旋链的聚集行为,从而可以实现 κ -卡拉胶溶液的凝胶化转变^[17]。因此,基于 κ -卡拉胶的水凝胶材料引起了研究者的广泛关注。在此,笔者提出了一种通过构建多重非共价相互作用构筑 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的简单方法,分析了其化学结构和形成机理,表征了其表面形貌、溶胀性能、力学性能、流变行为和自愈合性能。证实纳米复合策略和非共价相互作用的协同赋予了 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶优异的性能,拓宽了 κ -卡拉胶基水凝胶的应用范围。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

石墨粉末:上海麦克林生物技术有限公司;

κ -卡拉胶:食品级,广东康达食品有限公司;

丙烯酸(AA,分析纯)、丙烯酰胺(AM,分析纯)和过硫酸铵(APS,纯度>99.0%):上海麦克林生物技术有限公司;

N,N' -亚甲基二丙烯酰胺(MBA):纯度98%,北京百灵威化学试剂有限公司;

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 97\%$)和KCl(分析纯):广州化学试剂厂;

实验中使用的所有溶液都是用去离子水制备。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:AUY120,岛津实验器材有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-iS10,美国Thermo Fisher Scientific公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA3,捷克TESCAN公司;

流变仪:MCR302,澳大利亚Anton Paar公司;

力学性能试验机:YHS-229WG,上海益环科技有限公司;

偏光显微镜:BK-POL,重庆奥特光学仪器有限公司。

1.3 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的制备

以石墨为原料,按照Hummers方法制备^[18]了GO。其次,将一定量的GO加入到7 mL蒸馏水中,并通过细胞粉碎机分散均匀。然后,加入0.4 g κ -卡拉胶,在80 °C搅拌2 h;加入一定体积且浓度为0.5 mmol/mL的 Al^{3+} 溶液(该溶液用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制)。搅拌均匀后,混合溶液被降温至40 °C,加入总质量约为2 g的AM和AA,搅拌15 min。随后加入1 mL MBA(2.0 mg)和APS(10 mg)的水溶液,快速搅拌至均匀。将所得混合物注入模具中并抽真空以消除气泡,然后将模具置于60 °C恒温箱中反应12 h。最后,将合成的样品在KCl溶液(1 mol/L)中浸泡12 h。制备的 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶被标记为 κ -卡拉胶(CA)/聚(丙烯酰胺-共聚-丙烯酸)(PAMAA)_x- Al^{3+} -y/GO-z,其中 x 表示AM和AA的物质的量比, y 表示的是 Al^{3+} 物质的量含量, z 表示的是GO质量含量。 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的具体组成见表1。根据测试的需要,在水凝胶制备过程中使用了不同的模具。

1.4 水凝胶的表征

1.4.1 FTIR 分析

FTIR分析:粉末状的干燥样品与一定量的KBr混合均匀后压片,然后用FTIR仪在4 000~400 cm^{-1} 范围扫描。

1.4.2 SEM 分析

样品在缓冲溶液(pH=7.4, $I=0.1$)中溶胀后冷冻干燥,并喷金;然后置于SEM中观察样品表面形貌并拍照。

1.4.3 流变行为测试

将直径约为25 mm、厚度约为1~2 mm的水凝胶样品置于流变仪上进行测试,主要通过下列3种

表1 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的组成

Tab.1 Composition of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels

Sample	$n(\text{AM}):n(\text{AA})$	$\text{Al}^{3+}/\text{mmol}$	GO/ %
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.20}	5/5	0.20	0
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{2%}	5/5	0.20	2
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{4%}	5/5	0.20	4
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{6%}	5/5	0.20	6
CA/PAMAA _{9/1} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{4%}	9/1	0.20	4
CA/PAMAA _{7/3} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{4%}	7/3	0.20	4
CA/PAMAA _{3/7} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{4%}	3/7	0.20	4
CA/PAMAA _{1/9} -Al ³⁺ - _{0.20} /GO- _{4%}	1/9	0.20	4
CA/PAMAA _{5/5} /GO- _{4%}	5/5	0	4
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.05} /GO- _{4%}	5/5	0.05	4
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.10} /GO- _{4%}	5/5	0.10	4
CA/PAMAA _{5/5} -Al ³⁺ - _{0.30} /GO- _{4%}	5/5	0.30	4

模式进行测试:(1)在频率为10 rad/s时,在0.01%~500%的应变范围进行动态应变扫描;(2)在应变为1.0%时,在0.1~100 rad/s的频率范围进行动态频率扫描;(3)在频率为10 rad/s时,在应变1%和应变100%之间反复加载应变值测量样品的恢复情况,加载时间为100 s。

1.4.4 溶胀性能

通过重量法测试了κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的溶胀行为。首先,将一定质量的干燥样品浸泡

在pH值为7.4的缓冲溶液($I=0.1$)中;每间隔一定时间,将样品取出并用滤纸擦拭其表面多余的水分,称重;重复该过程,直到样品质量没有明显变化。样品的溶胀率($S_R, \text{g/g}$)根据公式(1)计算:

$$S_R = (W_t - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中: W_d 为样品干燥质量; W_t 为浸泡时间为 t 的样品的质量。

1.4.5 力学性能测试

将圆柱形样品(直径约为6 mm,长度约为60 mm)在力学性能试验机上进行拉伸性能测试,拉伸速率为100 mm/min,两个夹具之间试样的有效长度约为20 mm。

1.4.6 自愈合性能评价

首先,将圆柱形样品(直径约为6 mm,长度约为60 mm)从中间切割成两段;然后,将新切割的两个表面重新接触,置于70 °C的潮湿环境中进行愈合。最后,对愈合后的样品进行力学性能测试,通过愈合样品的拉伸强度与相应的水凝胶拉伸强度的比值计算愈合效率。

2 结果与讨论

2.1 卡拉胶基纳米复合水凝胶的合成与表征

κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶形成如图1所示。

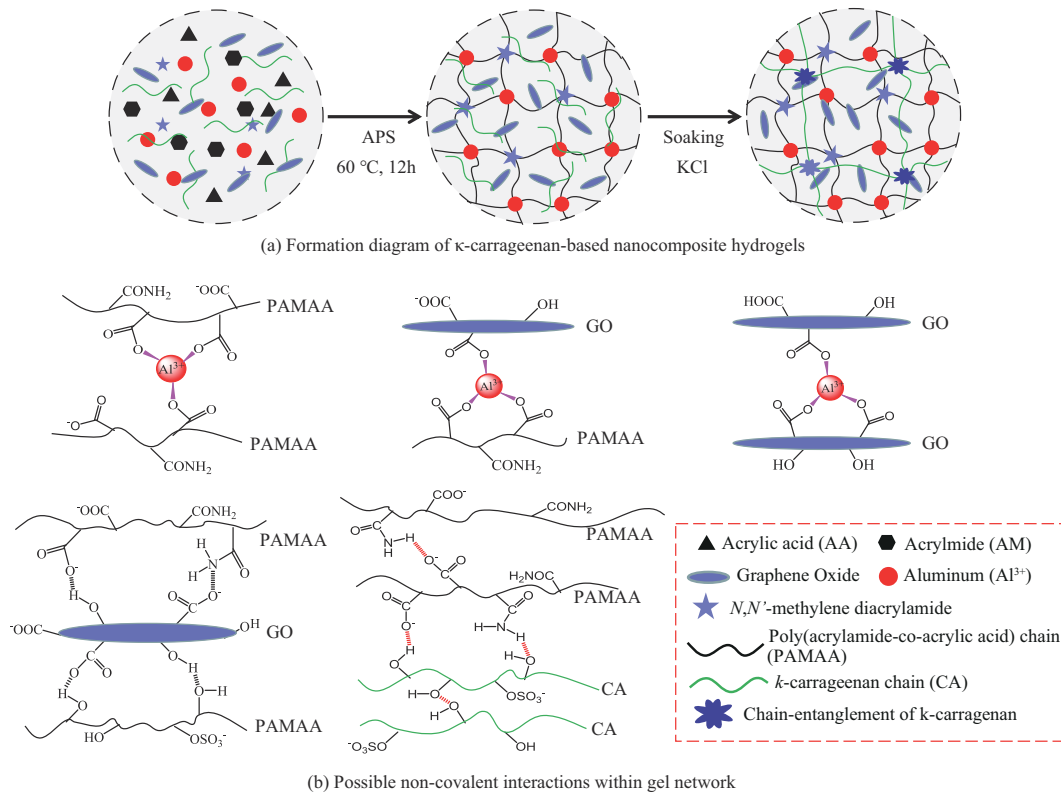


图1 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的形成示意图及其凝胶网络内部可能的非共价相互作用

Fig. 1 Formation diagram of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels and possible non-covalent interactions within the gel network

在 Al^{3+} 和GO存在下,通过自由基聚合反应合成了 κ -卡拉胶/聚(AM-共聚-AA)- Al^{3+} /GO(CA/PAMAA- Al^{3+} /GO)纳米复合水凝胶。随后,采用浸泡策略诱导 κ -卡拉胶分子链缠结,如图1所示。首先,将 κ -卡拉胶溶解在分散有GO的水溶液中。然后加入AM,AA和 Al^{3+} ,引发AM和AA发生自由基聚合,合成线性的PAMAA。由于 Al^{3+} 的存在,PAMAA侧链解离形成的 $-\text{COO}-$ 可以与 Al^{3+} 形成金属配位键,并且酰胺基的氨基也可以与羧基形成氢键,所以形成了基于PAMAA与 Al^{3+} 的交联网状结构。进一步,将水凝胶样品浸泡在KCl溶液中,诱导聚合物分子链之间产生更多的缠结。已有文献报道在盐浸过程中由于盐析作用可形成分子间聚集^[19-20],增加了疏水链间相互作用,其增加的链间聚集将作为链缠结网络的连接点形成了物理交联的 κ -卡拉胶网络。类似的结果也在 κ -卡拉胶/PAM双网水凝胶的研究中报道^[21]。同时,由于GO表面含有羧基和羟基,其不仅可与聚合物链形成氢键,还可以与 Al^{3+} 形成配位键。这不仅促进了GO在聚合物网络中的分散,而且可能与其他可逆非共价作用之间产生协同作用。

图2为 κ -卡拉胶和 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的FTIR谱图。对于 κ -卡拉胶,1250 cm^{-1} 和846 cm^{-1} 处的吸收峰分别归于 β -D-半乳糖残基C-4处的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称振动和 $-\text{O}-\text{SO}_3$ 拉伸振动^[22];928 cm^{-1} 处的吸收峰归于3,6-无水半乳糖残基的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动^[23]。对于 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶,大约在3100~3500 cm^{-1} 处归于 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰比较尖锐,可以归于水凝胶网络中大量氢键作用的形成。根据以前的报道^[24],与羧基连接的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰大约在1730 cm^{-1} 处,与酰胺基团连接的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰大约在1641 cm^{-1} 处。 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的FTIR谱图中没有观察到这两

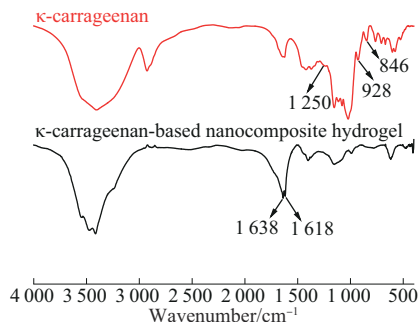


图2 κ -卡拉胶和 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of κ -carrageenan and κ -carrageenan-based nanocomposite hydrogel

个吸收峰,但是在1638 cm^{-1} 和1618 cm^{-1} 处有两个吸收峰。可能的原因是PAMAA链上羧基与 Al^{3+} 之间形成了金属配位作用导致吸收峰偏移。并且 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的FTIR谱图中没有观察到其他显著的特征吸收峰。这些现象表明,基于非共价相互作用成功合成了 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶。

2.2 pH敏感性和表面形貌

κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶含有大量羧基,随着溶液pH值的变化,羧基可发生解离生成 $-\text{COO}^-$,这会影 响溶胀过程中水分子的扩散。因此,评价了 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶在不同pH缓冲溶液中的溶胀行为,如图3所示。可以看出, κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶(CA/PAMAA_{5/5}- Al^{3+} _{0.20}/GO_{4%})初始溶胀速度较快;随着时间的延长,水凝胶的溶胀速率减小,最终水凝胶的溶胀率趋于平稳。并且,缓冲溶液的pH值越大,溶胀率越大。在较低pH值(1.5)缓冲溶液中, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等基团之间形成了大量氢键作用,导致水凝胶网络的交联密度增加。这限制了水分子向水凝胶内部的扩散,导致了水凝胶溶胀率降低。随着溶液pH值增加,大量 $-\text{COOH}$ 基团解离成 $-\text{COO}^-$ 。这不仅破坏了水凝胶网络内部的氢键作用,而且增加了水凝胶网络内部羧基阴离子之间的静电斥力。同时,升高的pH值也不利于 $-\text{COO}^-$ 与 Al^{3+} 形成的金属配位键稳定性。所以,随着缓冲溶液pH值的增加, κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的交联密度降低,从而导致其溶胀率增加。

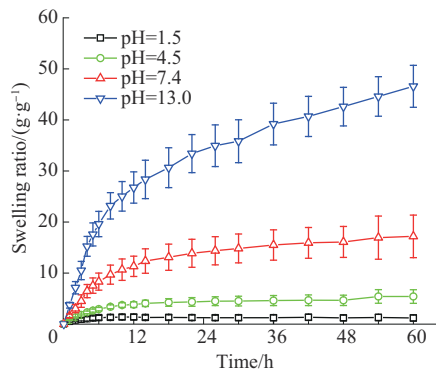


图3 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶在不同pH缓冲溶液中的溶胀行为

Fig. 3 Swelling behavior of κ -carrageenan-based nanocomposite hydrogels in different pH buffer solutions

图4为 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的SEM照片。对不含 Al^{3+} 的水凝胶CA/PAMAA_{5/5}/GO_{4%},其表

面比较致密,没有显著的孔径结构。然而样品 CA/PAMAA_{5/5}-Al³⁺-_{0.20}/GO-4% 表面出现了一些多孔结构。可能是没有 Al³⁺ 的水凝胶样品交联密度相对较小,其溶胀之后冷冻干燥过程中发生了收缩。Al³⁺ 的引入增加了样品的交联密度,使溶胀的样品冷冻干燥时收缩被限制,展现了多孔结构。对于没有 GO 的样品 CA/PAMAA_{5/5}-Al³⁺-_{0.20} 的表面具有多孔结构,然而具有较高 GO 含量的样品 CA/PAMAA_{5/5}-Al³⁺-_{0.20}/GO-6% 表面不仅具有多孔结构,还具有相互贯穿的孔通道。GO 表面具有含氧基团,如—OH,—COOH 等,其可以与水凝胶网络的聚合物链之间氢键作用,使 GO 具有交联点的作用,从而增加了水凝胶的交联密度。具有较高交联密度溶胀的水凝胶样品冷冻干燥时能够保持原有的结构,所有样品具有相互贯穿的孔通道。

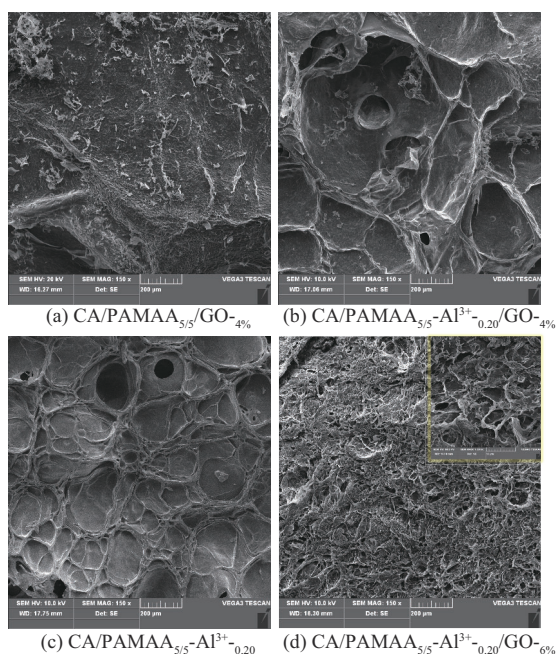


图4 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的SEM照片

Fig. 4 SEM images of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels

2.3 力学性能

通过拉伸试验对合成的 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的力学性能进行了系统评价。图 5a 为 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶典型的拉伸应力-应变曲线。很明显,合成的 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶具有良好的韧性。图 5b 为含有不同 GO 含量的 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率。对没有 GO 的样品,其拉伸强度和断裂伸长率分别为 225.0 kPa 和 1 775%,GO 质量分数为 4% 时,断裂伸长率为 1 423%。随着 GO 质量分数从 0% 增加到

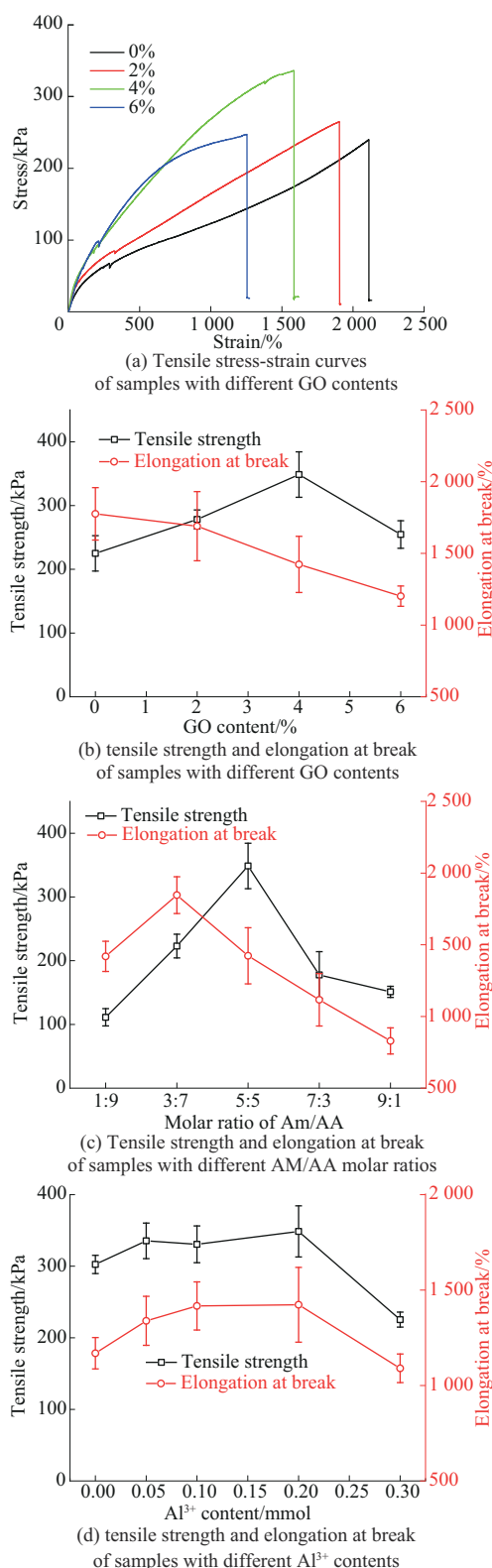


图5 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels

6%,拉伸强度先增大后减小。GO 质量分数为 4% 时,样品拉伸强度可以达到最大值(348.7 kPa)。当

GO质量分数从0%增加到6%时,样品的断裂伸长率从1 775%下降到1 202%。在低GO含量的双网状纳米复合水凝胶中,GO与聚合物网络的物理相互作用影响了其拉伸强度,这不仅与刚性的GO有关,可能GO的引入也会改变样品变形过程中的能量耗散形式。在较高的GO含量(>6%)下,GO可能形成较大的团聚体,这可能削弱聚合物网络与GO之间的相互作用。这将导致组分之间的微相分离,因此合成的水凝胶的拉伸强度降低。Abdollahi等^[25]在PAA接枝直链淀粉/GO纳米复合水凝胶中也报道了类似的现象。

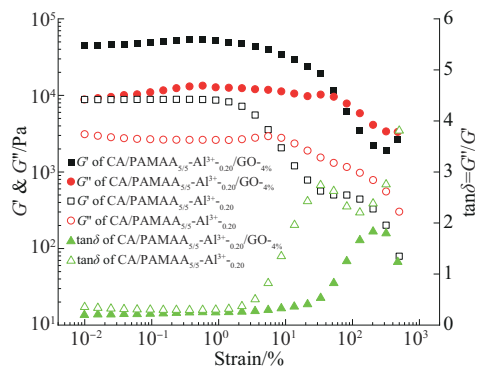
图5c为具有不同AM/AA物质的量比的κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率。很明显,随着AM含量的增加,拉伸强度和断裂伸率先增加后降低。当AM物质的量分数为30%时,样品的断裂伸长率达到最大值(1 846%);当AM物质的量分数为50%时,样品的拉伸强度可以达到最大值(348.7 kPa)。这可能与水凝胶网络中的非共价相互作用,如酰胺基与羧基之间的氢键,铝离子与羧基阴离子之间的金属配位等的形成有关。对于AM含量较低的水凝胶,基于PAMAA链的网络主要依赖于 Al^{3+} 与羧基阴离子之间的金属配位作用。随着AM含量的增加,基于PAMAA链的网络中酰胺基与羧基之间氢键增强。然而,随着AM含量的进一步增加,基于酰胺基团、羧基形成了大量氢键,从而导致 Al^{3+} 过量,以至于凝胶网络中基于羧基阴离子和 Al^{3+} 形成的稳定三齿配体数目减小,趋于形成单配体或双配体。因此,随着AM含量的增加,凝胶网络的交联密度增加,但是较高的AM含量又将降低凝胶网络的交联密度,这是导致不同AM/AA比例的κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶力学性能发生变化的重要原因。

图5d为具有不同 Al^{3+} 含量的水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率。随 Al^{3+} 含量增加,水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势。当 Al^{3+} 含量为0.20 mmol时,水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别达到348.7 kPa和1 423%。类似的现象在基于 $-\text{COO}^-$ 和 Fe^{3+} 金属配位的水凝胶体系中也有报道^[26-27]。将 Al^{3+} 引入水凝胶基质后,通过金属配位与PAMAA侧链的 $-\text{COO}^-$ 基团形成三齿配体,作为交联点,增加水凝胶材料的交联密度,这有利于提高水凝胶材料的力学性能。然而, Al^{3+} 含量较高时,可能导致 Al^{3+} 与 $-\text{COO}^-$ 之间形成单齿或双齿配体,

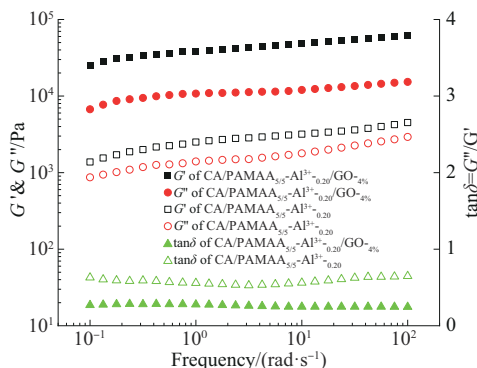
而不具有作为交联点的作用。因此, Al^{3+} 含量较高时水凝胶表现出较差的力学性能。

2.4 流变行为

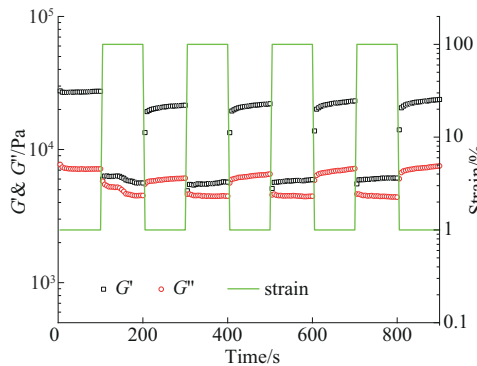
为分析水凝胶内部的网络结构及其自恢复性能,对κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的流变性能也进行了分析,见图6。从图6a可以看出,在较低的应变下,储能模量(G')和损耗模量(G'')基本保持恒定,而且 G' 值大于 G'' 值。这说明水凝胶较硬,保持在凝胶状态。随着应变的进一步增大, G' 值减小, G'' 值增大。CA/PAMAA_{5/5}- Al^{3+} _{0.20}水凝胶和CA/PAMAA_{5/5}-



(a) Curves of G' and G'' of as a function of strain scanning



(b) Curves of G' and G'' of as a function of frequency scanning



(c) Periodic step testing under repeated loading with different strains

图6 κ-卡拉胶基纳米复合水凝胶的 G' 和 G'' 随应变、频率扫描的变化曲线及其在不同应变反复加载下的周期阶跃性测试图

Fig. 6 Curves of G' and G'' of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels as a function of strain, frequency scanning and its periodic step testing under repeated loading with different strains

$\text{Al}^{3+}_{-0.20}/\text{GO}_{-4\%}$ 水凝胶的 G' 和 G'' 分别在应变约 6.9% 和 66.4% 处交叉。表明样品开始出现凝胶-溶胶的转变。可能的原因是应变超过该临界值时,水凝胶内部的网络结构出现塌陷导致的。相对没有 GO 的样品,含有 GO 的水凝胶发生凝胶-溶胶转变时对应的应变明显较大。可能的原因是 GO 表面含有官能团可以与聚合物链之间形成非共价相互作用,从而使 GO 具有交联点的作用;同时 GO 作为一种刚性粒子也能增强水凝胶的力学强度。

图 6b 为不同频率下 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的流变行为。在整个频率范围内, G' 值始终大于 G'' 值,且 G' 和 G'' 随频率的变化而变化。表明基于动态可逆非共价相互作用合成的 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶具有明显的弹性和良好的黏弹性。 $\text{CA}/\text{PAMAA}_{5/5}-\text{Al}^{3+}_{-0.20}/\text{GO}_{-4\%}$ 水凝胶的 G' 值明显大于样品 $\text{CA}/\text{PAMAA}_{5/5}-\text{Al}^{3+}_{-0.20}$, 这主要归因于 GO 的引入。图 6c 为 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶($\text{CA}/\text{PAMAA}_{5/5}-\text{Al}^{3+}_{-0.20}/\text{GO}_{-4\%}$)流变性能随阶跃应变振幅在 1% 到

100% 的变化情况。当样品处于较小应变(1%)时, G' 值大于 G'' 值,且 G' 和 G'' 几乎保持不变。当应变增加到 100% 时, G' 和 G'' 均显著减小,说明试样内部的网状结构遭到部分破坏。然而,当应变再次降低至 1% 时, G' 和 G'' 已得到显著的恢复。经历几个应变转变循环后, G' 和 G'' 仍然可以得到显著的恢复。这些结果进一步证实了合成的 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶具有良好的自恢复性能,其自恢复机制与水凝胶内部多重可逆非共价相互作用有关,这有利于水凝胶内部受损网络的快速重建。

2.5 自愈合性能

图 7 为 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶($\text{CA}/\text{PAMAA}_{5/5}-\text{Al}^{3+}_{-0.20}/\text{GO}_{-4\%}$)的自愈合性能结果。如图 7a 所示,将圆柱形样品从中间切成两半,露出新鲜的表面,然后将分离的两半样品的新鲜表面再次接触。经过 48 h 的修复,两半样品被融合为圆柱形形状。经过自愈合后的样品能够承受直立、弯曲和拉伸等变形而没有发生断裂,如图 7b 所示。由于断裂的水凝胶表面上有大量的 $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$

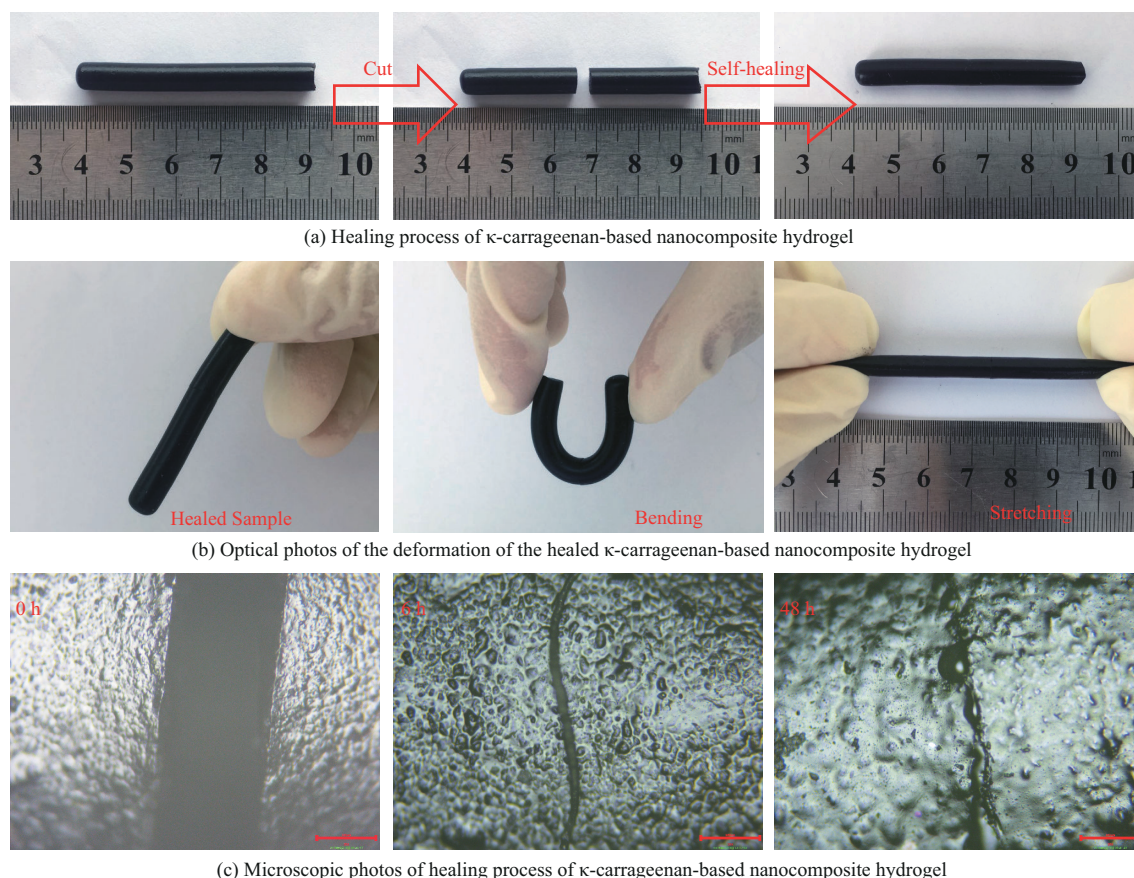


图 7 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶愈合过程及愈合后发生形变的光学照片以及愈合过程的显微镜照片

Fig. 7 Optical photos of healing process and the deformation of κ -carrageenan-based nanocomposite hydrogel and microscopic photos of healing process of κ -carrageenan-based nanocomposite hydrogel

等官能团,它们之间可以形成动态可逆的非共价相互作用,从而使得断裂的样品可以发生自愈合,而不是样品的黏附。此外,通过光学显微镜也分析了样品的自愈性能(图7c)。可以看出,随着愈合时间的增加,断裂样品接触面之间的裂缝逐渐愈合,变得不明显。

进一步地,测试了愈合后样品的力学性能。图8为愈合后 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的应力-应变曲线及其愈合效率曲线。研究发现,随着愈合时间的延长,愈合效率逐渐提高,在72 h时愈合效率可达30.2%(如图8b)。研究表明^[28],愈合效率与愈合时间、环境温度和其他因素密切相关。因此,通过优化 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的自愈合工艺条件可以进一步提高其愈合效率。

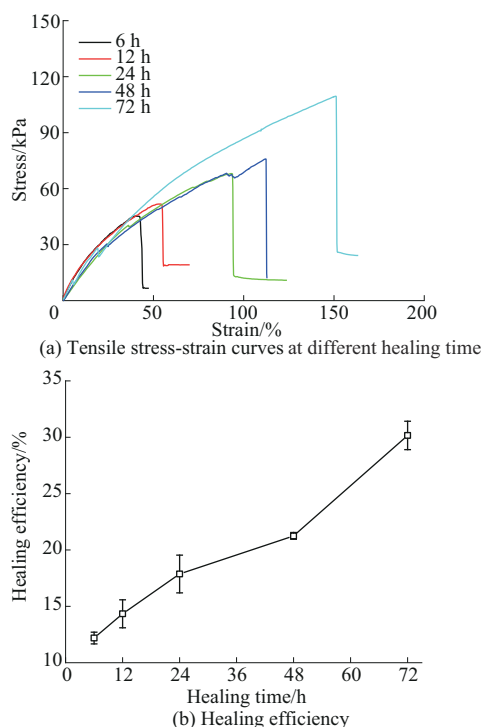


图8 愈合后 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶的应力-应变曲线及其愈合效率曲线

Fig. 8 Tensile stress-strain and healing efficiency curves of κ -carrageenan-based nanocomposite hydrogel after healing

3 结论

提出了一种基于多重非共价相互作用制备 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶材料的新策略。结果证实,合成的 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶具有良好的pH敏感性和优异的力学性能,通过改变其组成可有效地调节其力学性能。流变学测试和自愈合实验结果表明,合成的水凝胶材料不仅具有良好的自恢复性能,而且也表现出一定的自愈能力。这主要归

因于基于非共价相互作用的交联网络结构的形成。因此,制备的力学性能可控的具有自恢复和自愈合性能的 κ -卡拉胶基纳米复合水凝胶将拓展水凝胶材料在不同领域的应用。

参考文献

- [1] 陈万锋,胡鸿韬,董良,等.蒙脱土纳米片增强的仿生结构强韧水凝胶薄膜[J].化学通报,2024,87(6):710-719.
CHEN Wanfeng, HU Hongtao, DONG Liang, et al. Montmorillonite nanosheet reinforced biomimetic structure strength tough hydrogel[J]. Chemistry, 2024, 87(6):710-719.
- [2] XU B, WANG L L, LIU Y W, et al. Preparation of high strength and transparent nanocomposite hydrogels using alumina nanoparticles as cross-linking agents[J]. Materials Letters, 2018, 228: 104-107.
- [3] CHEN Y, ZHENG K, NIU L, et al. Highly mechanical properties nanocomposite hydrogels with biorenewable lignin nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128: 414-420.
- [4] WANG X H, SONG F, QIAN D, et al. Strong and tough fully physically crosslinked double network hydrogels with tunable mechanics and high self-healing performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349:588-594.
- [5] HOU W W, SHENG N N, ZHANG X H, et al. Design of injectable agar/NaCl/polyacrylamide ionic hydrogels for high performance strain sensors[J]. Carbohydrate Polymer, 2019, 211:322-328.
- [6] ZHAO J, JIAO K X, YANG J, et al. Mechanically strong and thermosensitive macromolecular microsphere composite poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels[J]. Polymer, 2013, 54(6): 1 596-1 602.
- [7] HARAGUCHI K. Nanocomposite hydrogels[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2007, 11:47-54.
- [8] 李佩鸿,张春玲,戴雪岩,等.氧化石墨烯/聚合物复合水凝胶的研究进展[J].高等学校化学学报,2021,42(6):1 694-1 703.
LI Peihong, ZHANG Chunling, DAI Xueyan, et al. Progress of graphene oxide/polymer composite hydrogel[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(6):1 694-1 703.
- [9] CHANG C W, SPREEUWEL V A, ZHANG C, et al. PEG/clay nanocomposite hydrogel: A mechanically robust tissue engineering scaffold[J]. Soft Matter, 2010, 6(20):5 157-5 164.
- [10] 计烨,杨建军,吴庆云,等.单宁酸-纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酸双网络水凝胶的制备及其性能[J].高分子材料科学与工程, 2024, 40(1):17-24.
JI Ye, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Preparation and properties of tannic acid-cellulose/polyvinyl alcohol/polyacrylic dual network hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1):17-24.
- [11] 孙蕾,王少华,赵增典,等.海胆状纳米二氧化硅增强水凝胶的制备与性能研究[J].山东理工大学学报(自然科学版),2024,38(1):68-72.
SUN Lei, WANG Shaohua, ZHAO Zengdian, et al. Preparation

- and properties of hydrogels reinforced by urchin-like silica nanoparticles[J]. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*, 2024, 38(1):68–72.
- [12] OKADA A, USUKI A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291: 1 449–1 476.
- [13] PIAO Y Z, CHEN B Q. Synthesis and mechanical properties of double cross-linked gelatingraphene oxide hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101:791–798.
- [14] 张聂, 卢小菊, 孟鸳. 氧化石墨烯增强丙烯酰胺水凝胶的力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(9):53–61.
- ZHANG Nie, LU Xiaojun, MENG Yuan. Mechanical properties of graphene oxide enhanced polyacrylamide hydrogels[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(9):53–61.
- [15] 王如意, 熊锋, 蔡莹俊, 等. 卡拉胶与几种亲水凝胶聚合物控制药物释放行为比较[J]. *中国药理学杂志*, 2023, 58(4):376–382.
- WANG Ruyi, XIONG Feng, CAI Yingjun, et al. Comparison of controlled-release performance between carrageenan and several other hydrophilic polymers[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2023, 58(4):376–382.
- [16] 熊哲民, 熊可心, 张子豪, 等. 硒化卡拉胶对香肠贮藏品质和抗氧化能力的影响[J]. *食品科技*, 2023, 48(4):127–134.
- XIONG Zhemin, XIONG Kexin, ZHANG Zihao, et al. Effect of Kappa-selenocarrageenan on quality characteristics and antioxidant properties of sausages during storage[J]. *Food science and technology*, 2023, 48(4):127–134.
- [17] CUNHA L, GRENHA A, LAURIENZO P. Sulfated seaweed polysaccharides as multifunctional materials in drug delivery applications[J]. *Marine Drugs*, 2016, 14(3). DOI: 10.3390/md14030042.
- [18] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 80(6). DOI: 10.1021/ja01539a017.
- [19] SUN Y J, XIANG N P, JIANG X C, et al. Preparation of high tough poly(vinyl alcohol) hydrogel by soaking in NaCl aqueous solution[J]. *Materials Letters*, 2017, 194:34–37.
- [20] KOMIYA S, OTSUKA E, HIRASHIMA Y, et al. Salt effects on formation of micro-crystallites in poly(vinyl alcohol) gels prepared by cast-drying method[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(5):375–379.
- [21] LIU S J, LI L. Recoverable and self-Healing double network hydrogel based on κ-carrageenan[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(43):29 749–29 758.
- [22] TURQUOIS T, ACQUISTAPACE S, VERA F A, et al. Composition of carrageenan blends inferred from ¹³C-NMR and infrared spectroscopic analysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 31: 269–278.
- [23] TRANQUILAN-ARANILL A C, NAGASAWA N, BAYQUEN A, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl derivatives of kappa-carrageenan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1 810–1 816.
- [24] NESRINNE S, DJAMEL A. Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(4):539–547.
- [25] ABDOLLAHI R, TAGHIZADEH T M, SAVANI S. Thermal and mechanical properties of graphene oxide nanocomposite hydrogel based on poly (acrylic acid) grafted onto amylose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147:151–158.
- [26] WANG J, LIU Y X, WANG S, et al. Molybdenum disulfide enhanced polyacrylamide-acrylic acid-Fe³⁺ ionic conductive hydrogel with high mechanical properties and anti-fatigue abilities as strain sensors[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610. DOI: 10.1016/j.colsurfa. 2020. 125692.
- [27] JING Z X, ZHANG Q S, LIANG Y Q, et al. Synthesis of poly (acrylic acid) -Fe³⁺/gelatin/poly(vinyl alcohol) triple-network supramolecular hydrogels with high toughness, high strength and self-healing properties[J]. *Polymer International*, 2019, 68(10): 1 710–1 721.
- [28] ZHANG R, FU Q L, ZHOU K M, et al. Ultra stretchable, tough and self-healable poly(acrylic acid) hydrogels cross-linked by self-enhanced high-density hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122603.