

文章编号:1674-2869(2018)06-0641-04

# 海藻酸钠/氧化石墨烯复合水凝胶的制备与性能

李亮,喻航达,邱唯楚,申小松,喻湘华

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**为了研究氧化石墨烯(GO)对海藻酸钠(SA)凝胶性能的影响,以 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 作为交联剂,在SA水凝胶自组装过程中加入GO水溶液,一步法得到了海藻酸钠/氧化石墨烯(SA/GO)复合水凝胶。通过扫描电子显微镜与X射线衍射表征了所得凝胶的结构与微观形貌,测试了不同凝胶样品的平衡溶胀性能和力学性能。研究表明, $\text{Fe}^{3+}$ 交联得到的凝胶结构相比 $\text{Ca}^{2+}$ 交联得到的凝胶更加紧凑,平衡溶胀性能降低较多;随着GO的加入,复合水凝胶的力学性能提升,平衡溶胀性能降低,这表明SA/GO复合水凝胶的性能可以通过选择合适的交联剂与GO用量进行调控。

**关键词:**海藻酸钠;氧化石墨烯;复合水凝胶

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.011

## Preparation and Properties of Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Hydrogels

LI Liang, YU Hangda, QIU Weichu, SHEN Xiaosong, YU Xianghua

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** To study the effect of graphene oxide (GO) on the property of sodium alginate (SA) hydrogel, the sodium alginate/graphene oxide (SA/GO) composite hydrogel was prepared through the addition of GO in the self-assembly process of SA hydrogel using  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  as crosslinking agents. The morphology and structure of the as-prepared hydrogels were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, and their equilibrium swelling degree and mechanical strength were also measured. The experimental results show that the equilibrium swelling degree of the hydrogel crosslinked by  $\text{Fe}^{3+}$  is significantly decreased with more compacted microstructure, compared with that of the hydrogel crosslinked by  $\text{Ca}^{2+}$ . The mechanical strength of the composite hydrogel improves and the equilibrium swelling degree decreases with the increase of GO, indicating that the property of SA/GO composite hydrogel can be controlled with crosslinking agent and amount of GO.

**Keywords:** sodium alginate; graphene oxide; composite hydrogel

高分子水凝胶是由聚合物和溶剂组成的网状结构系统,可吸收并保留大量水分子<sup>[1]</sup>。宏观上,水凝胶是具有确定形状、能保持相对固有形态的固体;微观上,水凝胶又具有溶液的性质,允许水分子、离子等在其间运动<sup>[2]</sup>。水凝胶因其特殊的性

能在医药、环保等领域有巨大的需求和广泛的应用<sup>[3-4]</sup>。海藻酸钠<sup>[5]</sup>(sodium alginate, SA)是从褐藻中提取得到的天然多糖,在纺织印染、食品工业、医药领域有广泛的应用<sup>[6-9]</sup>。SA可与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等多价离子螯合交联形成水凝胶<sup>[10]</sup>;但形成的

收稿日期:2018-03-06

基金项目:武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017001);2017年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710490004)

作者简介:李亮,博士,教授。E-mail:msell08@163.com

引文格式:李亮,喻航达,邱唯楚,等.海藻酸钠/氧化石墨烯复合水凝胶的制备与性能[J].武汉工程大学学报,2018,40(6):641-644.

SA水凝胶力学强度较差,结构不均一,难以形成三维结构和具有较高的机械强度,这是因为多价离子形成的SA凝胶在水体系中会与一价离子发生离子交换,导致SA水凝胶性能下降<sup>[11]</sup>。SA水凝胶的力学性能已成为其在许多领域中应用的瓶颈问题。

石墨烯是由sp<sup>2</sup>杂化的碳原子构成的单层碳,厚度仅为一个碳原子的直径。碳原子之间以σ键和π键相连<sup>[12]</sup>。石墨烯独特的结构使石墨烯材料具有优良的力学性能和电学性能<sup>[13-14]</sup>。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是富含含氧基团的石墨烯衍生物之一<sup>[15]</sup>。相比于石墨烯,GO富含的含氧基团使其在水或其它溶剂中具有较好的分散性。GO可以与多种材料复合形成具有三维结构的空间网络<sup>[16]</sup>。

笔者在金属阳离子交联SA形成水凝胶的过程中引入GO,一步制备海藻酸钠/氧化石墨烯(sodium alginate/graphene oxide, SA/GO)水凝胶,结果表明随着凝胶中GO的质量浓度的增加,复合水凝胶的平衡溶胀性能逐渐降低,但力学性能逐渐提高。

## 1 实验部分

### 1.1 SA/GO复合水凝胶的制备

参照文献<sup>[17]</sup>制备GO。在10 mL的去离子水或GO溶液中加入0.1 g的SA,常温下搅拌30 min,超声振荡5 min,缓慢滴加2 mL的CaCl<sub>2</sub>溶液,室温下静置6 h,得到Ca<sup>2+</sup>交联的SA凝胶与Ca<sup>2+</sup>交联的SA/GO复合水凝胶。按照同样方法,加入2 mL的FeCl<sub>3</sub>溶液,制备Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶与Fe<sup>3+</sup>交联的SA/GO复合水凝胶。

### 1.2 测试与表征方法

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测试其微观形貌和晶体结构。采用万能拉力机测试凝胶的力学性能。采用平衡溶胀度(equilibrium swelling degree, ESD)来描述凝胶的吸水能力。取烘干后的凝胶试样称其质量,装进已知质量的样品袋中,室温下放在蒸馏水中,等凝胶溶胀完全后称其质量,ESD按照以下公式计算得出。

$$\eta_{\text{ESD}} = \frac{m_e - m_d}{m_d}$$

其中,  $\eta_{\text{ESD}}$  是平衡溶胀度;  $m_e$  是平衡溶胀后的凝胶质量;  $m_d$  是干燥后的凝胶质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌特征

图1给出了分别采用Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>离子交联的SA凝胶和SA/GO复合水凝胶的宏观照片。从图1中可看出通过这2种金属离子交联均得到了具有稳定形态的凝胶。其中Ca<sup>2+</sup>交联的SA凝胶,由于Ca<sup>2+</sup>本身为无色,对得到的SA凝胶的颜色没有太大影响,SA凝胶呈乳白色。而Fe<sup>3+</sup>交联得到红棕色凝胶,这是因为Fe<sup>3+</sup>的颜色为红棕色。但是对于SA/GO复合水凝胶,由于GO的加入而呈现更深的颜色。以Ca<sup>2+</sup>交联的SA凝胶与SA/GO复合水凝胶较软,有一定的弹性;以Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶与SA/GO复合水凝胶硬脆且没有弹性。

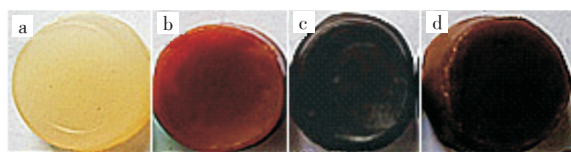


图1 (a) Ca<sup>2+</sup>, (b) Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶,  
(c) Ca<sup>2+</sup>, (d) Fe<sup>3+</sup>交联的SA/GO复合水凝胶  
Fig. 1 SA hydrogel crosslinked by (a) Ca<sup>2+</sup> and  
(b) Fe<sup>3+</sup>, SA/GO composite hydrogel crosslinked by  
(c) Ca<sup>2+</sup>, (d) Fe<sup>3+</sup>

进一步用SEM观察上述4种凝胶的微观形貌。图2(a)与图2(b)分别是以Ca<sup>2+</sup>与Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶。二价的Ca<sup>2+</sup>可以结合2个SA分子链,三价的Fe<sup>3+</sup>可以结合3个SA分子链,因而以Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶比与Ca<sup>2+</sup>交联的SA凝胶的微观结构更为紧密。图2(c)和图2(d)分别对应加入GO后得到的SA/GO复合水凝胶。与未含GO的纯SA凝胶相比,复合水凝胶中可以看出GO的层状结构,SA分布在GO层状结构中。

### 2.2 XRD表征

图3给出了不同样品的XRD图。在图3中,GO在2θ为9°附近存在明显的衍射峰,对应为GO的晶型结构。但是Ca<sup>2+</sup>或Fe<sup>3+</sup>交联的SA/GO复合水凝胶,在9°附近的衍射峰明显减弱,说明在复合水凝胶中GO纳米片均匀地分散在复合水凝胶中。

### 2.3 ESD测试

所制备的凝胶的溶胀度测试结果表明,Ca<sup>2+</sup>交联的SA凝胶的溶胀度为10.6 g/g,而Fe<sup>3+</sup>交联的SA凝胶的溶胀度仅为0.34 g/g。这表明SA凝胶的溶胀能力受不同金属阳离子的影响。对于不同价的阳离子,交联程度和所带电荷有关,相较于二价阳离子,三价的Fe<sup>3+</sup>能连接3个SA分子链,组成更紧

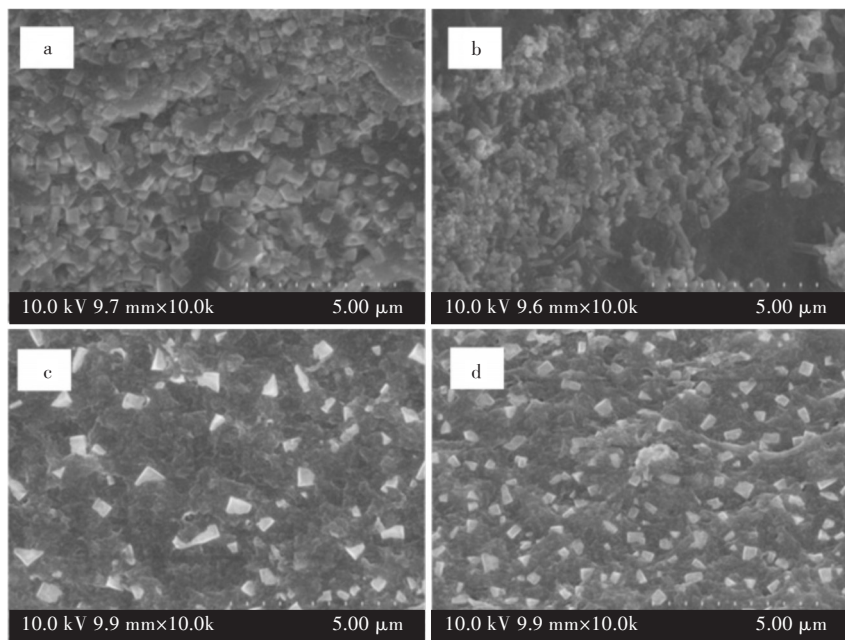


图2 不同样品的SEM图:(a)  $\text{Ca}^{2+}$ , (b)  $\text{Fe}^{3+}$ 交联的SA凝胶, (c)  $\text{Ca}^{2+}$ , (d)  $\text{Fe}^{3+}$ 交联的SA/GO复合水凝胶  
Fig. 2 SEM images of different samples : SA hydrogel crosslinked by (a)  $\text{Ca}^{2+}$  and (b)  $\text{Fe}^{3+}$  ,  
SA/GO composite hydrogel crosslinked by (c)  $\text{Ca}^{2+}$  and (d)  $\text{Fe}^{3+}$

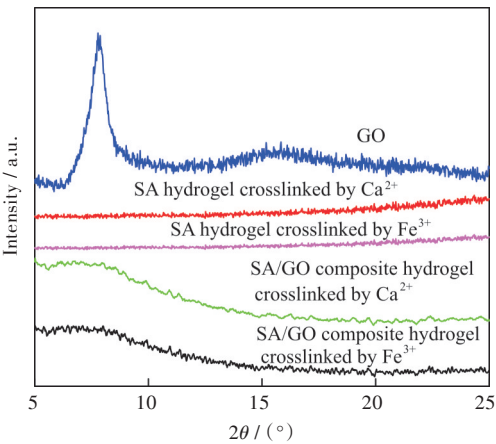


图3 不同样品的XRD图  
Fig. 3 XRD patterns of different samples

凑密集的网络空间,导致储水空间更小,溶胀度急剧减小。这与SEM结果相一致。对于加入0.5 mg/mL的GO溶液得到的SA/GO复合水凝胶, $\text{Ca}^{2+}$ 交联的复合水凝胶的平衡溶胀度为9.26 g/g,而 $\text{Fe}^{3+}$ 交联的复合水凝胶的平衡溶胀度为0.29 g/g。

进而研究了GO质量浓度对 $\text{Ca}^{2+}$ 交联的SA/GO复合凝胶平衡溶胀度的影响,如图4所示。随着GO质量浓度的增加,SA/GO复合水凝胶的ESD逐渐下降,这是由于随着复合水凝胶中GO含量的增加,GO纳米片层分布在复合水凝胶网络中,使凝胶结构更紧凑,阻碍水分子的传输通道,使复合水凝胶的平衡溶胀性能下降。而GO质量浓度对 $\text{Fe}^{3+}$ 交联的SA/GO复合水凝胶平衡溶胀度的影响并不

明显,这是因为单独的 $\text{Fe}^{3+}$ 交联的SA凝胶自身的网络空间就已经很紧凑,储水空间小,其溶胀度仅有0.34 g/g,加入GO后SA/GO复合水凝胶的平衡溶胀度在0.11 g/g~0.25 g/g之间。

2.4 力学性能测试

尽管GO质量浓度的增加降低了复合凝胶的溶胀性能,但是复合水凝胶的力学强度却得到了加强,如图4所示。随着所加入的GO的质量浓度的增加,复合水凝胶的压缩强度不断增大。复合水凝胶的压缩强度越大,表明复合水凝胶越硬,越不容易吸收水分,这与GO含量增加导致复合水凝胶的平衡溶胀性能下降一致。

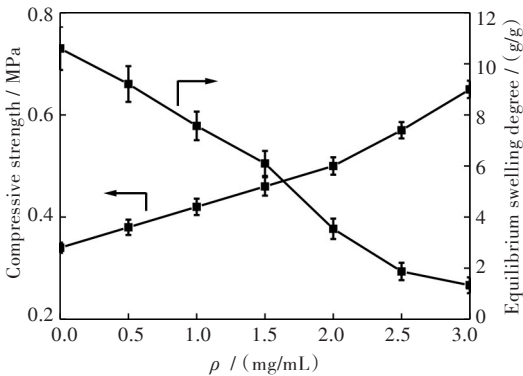


图4 GO质量浓度对 $\text{Ca}^{2+}$ 交联的SA/GO复合水凝胶平衡溶胀度与压缩强度的影响  
Fig. 4 Influence of GO mass concentration on equilibrium swelling degree and compressive strength of SA/GO composite hydrogel crosslinked by  $\text{Ca}^{2+}$

### 3 结 语

通过利用金属阳离子对SA的交联作用,在SA凝胶形成过程中引入GO,成功制备了SA/GO复合水凝胶。对样品的SEM表征表明SA分布在GO层状结构中。相比于未加入GO的SA水凝胶,在复合水凝胶中,随着GO加入量的增加,GO纳米片层分布在复合水凝胶网络中,阻碍水分子的传输,使SA/GO复合水凝胶的平衡溶胀性能下降;但同时GO的加入使凝胶结构更为紧凑,其力学强度得到提高。本文制备的SA/GO复合水凝胶具有良好的力学性能和一定的吸水溶胀能力,在生物材料领域具有一定的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] VOORHAAR L, HOOGENBOOM R. Supramolecular polymer networks: hydrogels and bulk materials [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(14): 4013–4031.
- [2] AHMED E. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review [J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2): 105–121.
- [3] 武泽林,熊惠之,喻湘华,等. 聚苯胺-多糖复合凝胶的制备及其染料吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(4): 348–352.
- [4] HERBER S, OLTUIS W. Exploitation of a pH-sensitive hydrogel for CO<sub>2</sub> detection [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 103(1): 284–289.
- [5] ZRID R, BENTISS F, ATTOUMANE BEN ALI R, et al. Potential uses of the brown seaweed cystoseira humilis biomass: 1-sodium alginate yield, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR and rheological analyses [J]. Journal of Materials & Environmental Science, 2016, 7(2): 613–620.
- [6] VARAPRASAD K, RAGHAVENDRA G M, JAYARAMUDU T, et al. Nano zinc oxide-sodium alginate antibacterial cellulose fibres [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135: 349–355.
- [7] THAKUR S, PANDET S, AROTIBA O A. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153: 34–46.
- [8] JABEEN S, CHAT O A, MASWAL M, et al. Hydrogels of sodium alginate in cationic surfactants: surfactant dependent modulation of encapsulation/release toward Ibuprofen [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133: 144–153.
- [9] LI J, JIANG C Q, LANG X Q, et al. Multilayer sodium alginate beads with porous core containing chitosan based nanoparticles for oral delivery of anticancer drug [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 1–8.
- [10] LI X L, QI Y X, LI Y F, et al. Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium (IV) and their effective removal for Pb<sup>2+</sup> in aqueous solutions by using a batch and continuous systems [J]. Bioresource Technology, 2013, 142(4): 611–619.
- [11] KAMATA H, AKAGI Y, KAYASUGA-KARIYA Y, et al. "Nonswellable" hydrogel without mechanical hysteresis [J]. Science, 2014, 343(6173): 873–875.
- [12] GEIM A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(5934): 1530–1534.
- [13] 赵睿,汪洋,柳景亚,等. 四氧化三锰/聚吡咯/石墨烯复合材料的研制[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(8): 45–48.
- [14] TRANG L K H, TUNG T T, YOUNG K T, et al. Preparation and characterization of graphene composites with conducting polymers [J]. Polymer International, 2012, 61(1): 93–98.
- [15] PARK S, DIKIN D A, NGUYEN S B T, et al. Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36): 15801–15804.
- [16] XU Y, WU Q, SUN Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels [J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7358–7362.
- [17] 朱珍妮,熊惠之,喻湘华,等. 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 39(5): 455–460.

本文编辑:苗 变