

仿生矿化法制备磁响应自修复水凝胶及其性能研究

王光星^{1,2,3}, 侯文轩^{2,3}, 刘香兰^{2,3*}, 田兴友^{2,3}

- (1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;
2. 中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究所, 安徽 合肥 230088;
3. 中国科学院光伏与节能材料重点实验室, 安徽 合肥 230088)

摘要:针对传统水凝胶的复杂制备方法及样品综合性能不佳等问题,以纳米 Fe_3O_4 和聚丙烯酸为原料,利用仿生矿化法制备了磁响应自修复水凝胶。通过 SEM、FT-IR、XRD、TG、磁性测量系统、旋转流变仪对所制备水凝胶的形貌结构及性能进行表征。结果表明,制得的水凝胶结构均匀,对磁场响应灵敏,自修复时间短且可反复自修复,水凝胶的磁性能和流变性能可通过调节纳米 Fe_3O_4 的添加量来调控。

关键词:水凝胶;仿生矿化;聚丙烯酸;磁响应水凝胶;自修复水凝胶

中图分类号:TQ427.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0114-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.024

Preparation of magnetic response self-healing hydrogel by biomimetic mineralization process and study on its properties

WANG Guang-xing^{1, 2, 3}, HOU Wen-xuan^{2, 3}, LIU Xiang-lan^{2, 3*}, TIAN Xing-you^{2, 3}

- (1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;
2. Institute of Applied Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230088, China; 3. Key Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230088, China)

Abstract: Traditional preparation methods of hydrogel is complicated and the product samples have poor comprehensive performance. Biomimetic mineralization process is used to prepare magnetic response self-healing hydrogel from nano- Fe_3O_4 and polyacrylic acid. The structure and properties of the prepared hydrogel are characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, magnetic property measurement system and rheometer. The results show that the as-prepared hydrogel has a uniform structure, is sensitive to external magnetic fields, and can self-heal repeatedly within a short time about 5 minutes. The magnetic property and rheology of the hydrogel can be regulated by adjusting the adding amount of nano- Fe_3O_4 .

Key words: hydrogel; biomimetic mineralization process; polyacrylic acid; magnetic response hydrogel; self-healing hydrogel

磁响应水凝胶是指能够响应外界磁场变化刺激的水凝胶,由于水凝胶之间对刺激具有不直接接触等优点,其已在药物载体、遥控执行器等方面得到研究人员越来越多的关注^[1-2]。在水凝胶的使用过程中,由于复杂环境的机械破坏和化学侵蚀可能影响其结构和功能的完整性,所以使水凝胶具有自修复能力对水凝胶的实际应用有着重要的意义。目前文献报道的具有自修复能力的磁响应水凝胶的制备存在方法较复杂、自修复能力弱、模量较低且不可调控等缺点^[3-4]。如 Gang 等^[5]利用多巴胺、三乙胺和丙烯酰氯合成出多巴胺丙烯酰胺,再将丙烯酸、丙烯酰

胺和多巴胺丙烯酰胺在壳聚糖和 Fe_3O_4 体系中聚合,制备了聚烯烃-壳聚糖双网络磁响应自修复水凝胶,水凝胶的自修复时间较长,约 12 h。

近期有文献报道,利用仿生矿化法即模仿生物矿化过程中有机生物组织调控无机矿物材料的生成,合成出一系列有机无机纳米复合水凝胶材料,该方法步骤较为简单,展现出仿生矿化法在水凝胶合成领域的潜力^[6-9]。

笔者利用仿生矿化法,通过碳酸钙物理交联聚丙烯酸,并将纳米 Fe_3O_4 引入体系,制备了同时具有磁响应和良好自修复性能的水凝胶,并对其形貌结

收稿日期:2019-08-06;修回日期:2020-04-14

基金项目:科技部国家重点研发计划(2017YFB0406200)

作者简介:王光星(1995-),男,硕士研究生,研究方向为仿生矿化法制备有机无机复合材料, gxwang95@mail.ustc.edu.cn;刘香兰(1981-),女,博士,副研究员,研究方向为有机无机纳米复合材料,通讯联系人, xliu@issp.ac.cn。

构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚丙烯酸(50%水溶液,平均分子质量为3 000)、无水氯化钙(ACS,质量分数 $\geq 96.0\%$)、无水碳酸钠(ACS,99.5%),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;纳米 Fe_3O_4 (99.5%,200 nm),上海麦克林生化科技有限公司生产。

场发射扫描电子显微镜,Sirion 200型,美国FEI公司生产;X射线衍射仪,Rigaku Smartlab 9 kW,日本理学株式会社生产;磁性测量系统,MPMS XL5型,美国Quantum Design公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,Spectrum Two型,美国Perkin Elmer公司生产;混合型旋转流变仪,DHR-2型,美国TA公司生产。

1.2 磁响应自修复水凝胶的合成

5.76 g 聚丙烯酸水溶液中加入80 mL浓度为0.5 mol/L的氯化钙溶液和77.12 mL去离子水,搅拌均匀后加入不同质量的纳米 Fe_3O_4 ,室温下,用搅拌桨持续搅拌3 h。然后逐滴加入40 mL浓度为0.5 mol/L的碳酸钠溶液,随着碳酸钠溶液的滴加,不断有沉淀物析出,滴加完成后继续搅拌15 min。将沉淀物取出,用去离子水清洗5遍,即得产物水凝胶。纳米 Fe_3O_4 的加入质量分别为1、2、3 g制得的水凝胶命名为水凝胶1[#]、水凝胶2[#]和水凝胶3[#]样品,未添加 Fe_3O_4 的对比样品标记为PAA/ACC。

2 结果与讨论

2.1 复合凝胶的形貌与结构

原材料纳米 Fe_3O_4 的扫描电镜图如图1所示。

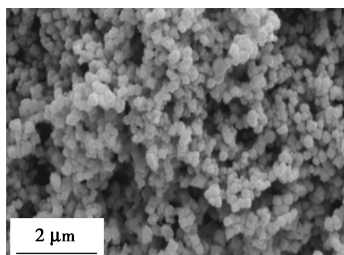


图1 纳米 Fe_3O_4 的扫描电镜图

由图1中可以看出,纳米 Fe_3O_4 呈较为均匀的颗粒状,平均直径为180 nm。

将完全溶胀的水凝胶3[#]冷冻干燥24 h后切开,用扫描电镜观察其内部形貌,结果如图2所示。

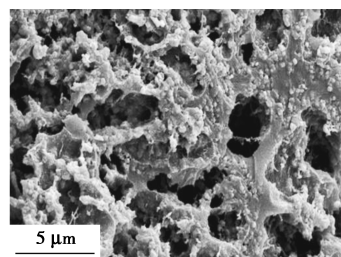
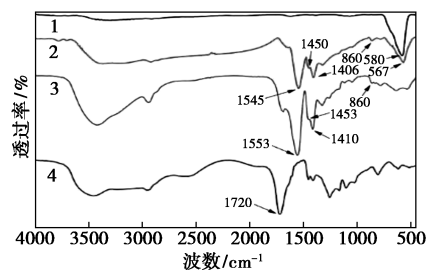


图2 水凝胶内部的扫描电镜图

由图2中可以看出,冻干后的水凝胶呈现均匀的三维网状结构,孔洞结构均匀且密集。纳米 Fe_3O_4 均匀分布在水凝胶网络中,未出现团聚现象,说明合成的水凝胶结构较均匀。

复合凝胶的红外光谱图如图3所示。



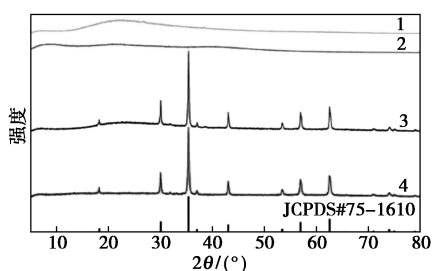
1—纳米 Fe_3O_4 ;2—水凝胶;3—PAA/ACC;4—干燥的纯聚丙烯酸

图3 红外光谱图

从图3中可以看出,纯聚丙烯酸于 1720 cm^{-1} 处有1个强峰,为聚丙烯酸中 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰;在PAA/ACC中,由于 $-\text{COOH}$ 与 CO_3^{2-} 反应生成 COO^- , $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰移动至 1553 cm^{-1} ^[6-7];在水凝胶中, COO^- 的吸收峰产生红移,峰位移至 1545 cm^{-1} ;纯 Fe_3O_4 的特征峰出现在 580 cm^{-1} ,在水凝胶中,这一特征峰红移至 567 cm^{-1} ,均可以证明 Fe_3O_4 与聚丙烯酸之间存在氢键和静电作用^[10]。

CaCO_3 在红外光谱中出现的是 CO_3^{2-} 的吸收峰,主要是位于 1440 cm^{-1} 的不对称伸缩峰和位于 870 cm^{-1} 的面外弯曲振动峰。利用样品吸收峰与标准吸收峰的差异,可以区分碳酸钙的晶态^[11]。对无定形碳酸钙,由于结构的无序性,面外弯曲振动峰会偏移至 860 cm^{-1} ,而不对称伸缩峰会分裂成 1410 cm^{-1} 左右的强峰和 1450 cm^{-1} 左右的弱峰,在水凝胶和PAA/ACC中均出现了无定形碳酸钙的特征峰,说明反应过程中生成的是无定形碳酸钙。XRD的测试结果也证实了这一结论,结果如图4所示。

由图4中可以看出,PAA/ACC中未显示任何结晶衍射峰,进一步证明通过此仿生矿化法生成的碳酸钙是无定形碳酸钙^[12]。聚丙烯酸在 22° 附近出现



1—聚丙烯酸;2—PAA/ACC;3—复合水凝胶;4—纳米 Fe₃O₄

图 4 X 射线衍射谱图

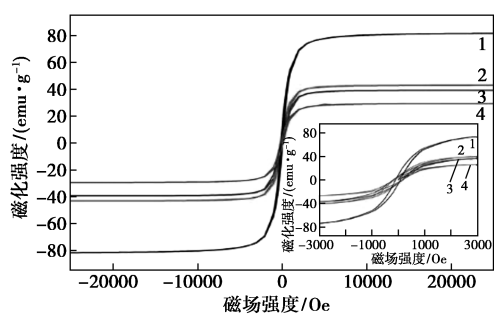
微弱的聚合物宽峰,而在 PAA/ACC 的图谱中对应的聚合物宽峰有所减弱,这是因为在 PAA/ACC 中聚丙烯酸分子链周围有无定形碳酸钙颗粒出现,使高分子链段区域规整度下降,结晶性进一步降低,造成了非晶峰的减弱^[6]。

与 Fe₃O₄ 的标准 PDF 卡片 (JCPDS#75-1610) 对比,原料纳米 Fe₃O₄ 在标准卡片的对应峰位均出现明显的衍射峰,且无杂峰出现,证明原料 Fe₃O₄ 纳米颗粒的纯度较高。水凝胶中既出现了对应纳米 Fe₃O₄ 的衍射峰,也出现无结晶形碳酸钙衍射峰,证明水凝胶中的 Fe₃O₄ 纳米颗粒仍为保持完好的晶体结构,同时没有结晶形碳酸钙出现。

2.2 复合水凝胶的性能

2.2.1 磁响应性

将冷冻干燥 24 h 后的水凝胶与原料纳米 Fe₃O₄ 分别测量室温 300 K 下的磁滞回线,结果如图 5 所示。



1—纳米 Fe₃O₄;2—水凝胶 3[#];3—水凝胶 2[#];4—水凝胶 1[#]

图 5 300 K 下的磁滞回线(插图为局部放大图)

由图 5 中可以看出,水凝胶的饱和磁化强度均低于纳米 Fe₃O₄ (81.9 emu/g),且水凝胶饱和磁化强度随着纳米 Fe₃O₄ 质量分数的升高而升高,说明可通过纳米 Fe₃O₄ 的添加量来改变水凝胶的饱和磁化强度。而饱和磁化强度可作为衡量材料对磁场响应大小的参数,与国内外文献报道比较^[13-15],制备的凝胶的饱和磁化强度较高,说明制备的水凝胶的

磁响应性较强。

将水凝胶 3[#] 制成细条状,考察水凝胶 3[#] 的磁响应情况,结果如图 6 所示。

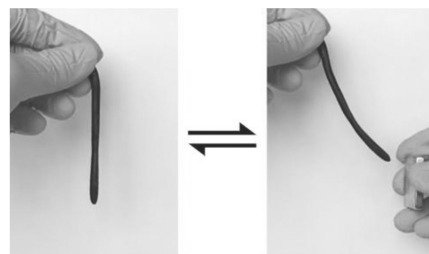
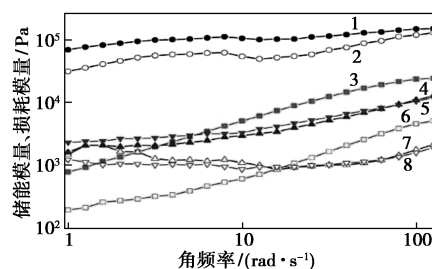


图 6 水凝胶 3[#] 的磁响应示意图

由图 6 中可以看出,当用钕铁硼磁铁接近水凝胶时,水凝胶被吸引靠近磁铁,并可持续被磁铁吸引,证明样品对外部磁场具有良好的磁响应性。

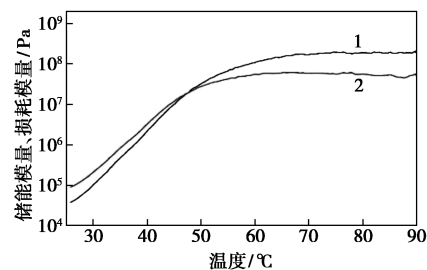
2.2.2 流变性

采用 20 mm 平行板夹具,高度为 0.8 mm,采用振荡剪切模式测试水凝胶的储能模量和损耗模量,设置固定应变 0.2%。测试不同频率下的储能模量、耗能模量时,测试温度为 25℃,扫描角频率范围为 0.1~150 rad/s。测试不同温度下的储能模量、耗能模量时,设置固定扫描角频率为 6.28 rad/s,升温速率为 5℃/min。样品储能、损耗模量与角频率关系如图 7 所示,水凝胶 3[#] 的储能、损耗模量与温度关系如图 8 所示。



1、2—水凝胶 3[#] 损耗、储能模量;3、6—水凝胶 2[#] 损耗、储能模量;4、8—水凝胶 1[#] 损耗、储能模量;5、7—PAA/ACC 损耗、储能模量

图 7 样品储能、损耗模量与角频率关系



1—储能模量;2—损耗模量

图 8 水凝胶 3[#] 储能、损耗模量与温度关系

由图7中可以看出,水凝胶3[#]的储能模量与损耗模量较为接近,呈凝胶特征,且黏性占主导,而其他凝胶的损耗模量则远大于储能模量,呈溶胶特征,说明样品的流变性可以通过纳米Fe₃O₄的加入量来控制。水凝胶3[#]的损耗模量约为9×10⁴ Pa,储能模量约为5×10⁴ Pa,与国内外文献报道相比^[6-8],所制备的水凝胶损耗和储能模量较高。同时,水凝胶3[#]储能模量和损耗模量在不同振荡频率下的变化较小,说明所制备的凝胶在不同的力学使用环境下可具备一定的稳定性^[16]。

由图8中可以看出,随着温度升高,储能模量逐渐高于损耗模量,这是因为温度升高造成聚丙烯酸分子链活性提高,从而使物理交联的程度进一步增大^[6,17]。

2.2.3 自修复性能

将条状水凝胶3[#]切断后,再将2节分开的凝胶放在一起令其接触,静置5 min后,两段水凝胶已自修复连为一体,证明所合成的凝胶具有自修复能力,水凝胶自修复过程如图9所示。

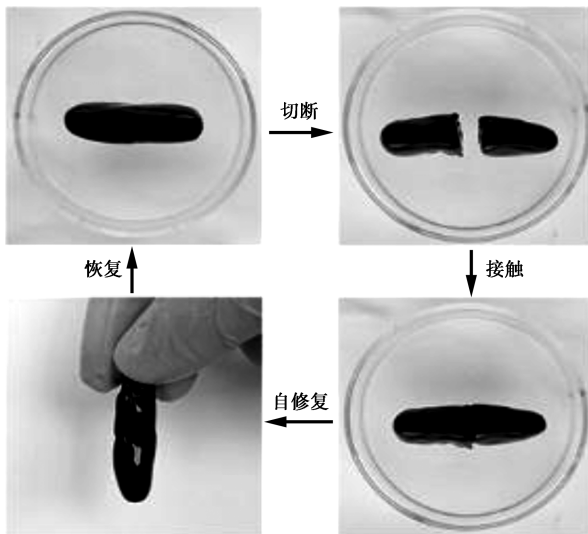


图9 水凝胶自修复过程示意图

将水凝胶自修复所需的时间与国内外文献报道比较发现^[3-5,18],合成的水凝胶的自修复时间较短。将自修复后的凝胶再次切断并互相接触,静置5 min后,水凝胶仍能通过自修复重新连为一体,证明制备的水凝胶拥有一定重复自我修复的能力。

3 结论

利用仿生矿化法,使Ca²⁺和CO₃²⁻生成无定形碳酸钙物理交联聚丙烯酸,合成磁响应自修复水凝胶。通过扫描电镜、红外光谱和X射线衍射分析证明所

制备的水凝胶结构均匀,纳米Fe₃O₄均匀地分布在水凝胶中,生成的无定形CaCO₃物理交联聚丙烯酸,并且聚丙烯酸与各组分之间存在相互作用。磁性能分析证明制备的水凝胶对磁场的响应较为灵敏,且磁性能可以通过调节纳米Fe₃O₄的加入量调控。流变性分析表明,制备的水凝胶的储能模量可达5×10⁴ Pa,损耗模量可达9×10⁴ Pa,且可通过调节纳米Fe₃O₄的加入量进行调控。自修复性能表征说明制备的水凝胶自修复时间较短,且具有一定重复自修复的能力。

参考文献

- [1] Li Y, Huang G, Zhang X, *et al.* Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(6): 660-672.
- [2] Satarkar N S, Zhang W, Eitel R E, *et al.* Magnetic hydrogel nanocomposites as remote controlled microfluidic valves [J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(12): 1773-1779.
- [3] Liu K, Pan X, Chen L, *et al.* Ultrasoft self-healing nanoparticle-hydrogel composites with conductive and magnetic properties [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6395-6403.
- [4] Zhang Y, Yang B, Zhang X, *et al.* A magnetic self-healing hydrogel [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(74): 9305-9307.
- [5] Gang F, Yan H, Ma C, *et al.* Robust magnetic double-network hydrogels with self-healing, mr imaging, cytocompatibility and 3d printability [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(66): 9801-9804.
- [6] Sun S, Mao L B, Lei Z, *et al.* Hydrogels from amorphous calcium carbonate and polyacrylic acid: Bio-inspired materials for "mineral plastics" [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(39): 11765-11769.
- [7] Lei Z, Wang Q, Sun S, *et al.* A bioinspired mineral hydrogel as a self-healable, mechanically adaptable ionic skin for highly sensitive pressure sensing [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1700321.
- [8] Lin S, Zhao X, Jiang X, *et al.* Highly stretchable, adaptable, and durable strain sensing based on a bioinspired dynamically cross-linked graphene/polymer composite [J]. *Small*, 2019, 15(19): 1900848.
- [9] Schupp D J, Zhang X, Sun S, *et al.* Mineral plastic hydrogels from the cross-linking of polyacrylic acid and alkaline earth or transition metal ions [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2019, 55(34): 4913-4916.
- [10] Tian M, Chen X, Sun S, *et al.* A bioinspired high-modulus mineral hydrogel binder for improving the cycling stability of micro-sized silicon particle-based lithium-ion battery [J]. *Nano Research*, 2019, 12(5): 1121-1127.
- [11] Xu X, Han J T, Kim D H, *et al.* Two modes of transformation of amorphous calcium carbonate films in air [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2764-2770.
- [12] Kontoyannis C G, Vagenas N V. Calcium carbonate phase analysis using xrd and ft-raman spectroscopy [J]. *Analyst*, 2000, 125(2): 251-255.

(下转第122页)

3.2.3 TG-DTA 图谱

降解脱色完成后残留物干燥后的 TG-DTA 图谱如图 7 所示。由图 7 中可以看出,有 3 个非常明显的失重阶段:第 1 阶段失重为 29.4%;第 2 阶段失重 23.5%;第 3 阶段失重 35.8%,总失重率为 88.2%。第 1 阶段表明结晶水的失去,由失重比率可以推测此草酸钙含有二结晶水;第 2 阶段表明 CaC_2O_4 分解为 CaCO_3 ;第 3 阶段表明 CaCO_3 分解为 CaO 。因此降解脱色完成后的残留草酸钙固体可通过焙烧得到氧化钙,进一步作为原料或者催化剂循环使用。

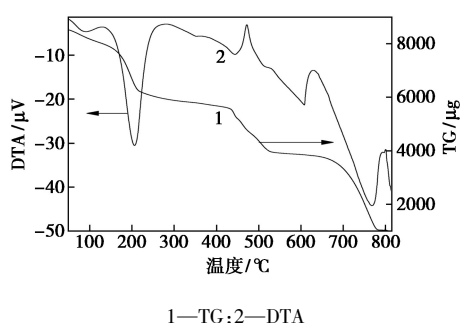


图 7 残余固体产物的 TG-DTA 图谱

4 结论

(1) 氧化钙既是木醋液转化液(以醋酸钙为主的溶液)的原料,又可作为碱催化剂对木醋液转化液进行催化臭氧化降解脱色。随着氧化钙量的增加,降解脱色效率显著提高,其中加入 1 g(相当于 4 g/L)氧化钙效果最佳。

(2) 臭氧化降解是一个不断酸化的过程,氧化钙提供了碱性溶液环境,有利于羟基自由基的产生,加快降解大分子有机物为小分子有机酸,缩短脱色时间,节能高效。

(3) 木醋液转化液进行催化臭氧化降解脱色过程中,氧化钙逐渐溶解于木醋液转化液,无二次污染。部分钙离子与草酸根离子形成二水合草酸钙沉

淀可回收,通过洗涤、干燥、焙烧又生成氧化钙,再循环重复利用,综合利用率高。

参考文献

- [1] Kanetake T, Kanetake A. Removal of phenol from pyrolygneous acid; JP10088145[P].1998-04-07.
- [2] 许英梅,张秋民.木醋液利用技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 卢辛成,蒋剑春,孙康,等.木醋液的制备、精制与应用研究进展[J].林产化学与工业,2017,37(3):21-30.
- [4] 李占超.木醋液的分离纯化及在食品和环境领域中的应用研究[D].长春:吉林大学,2019.
- [5] 许英梅,刘倩,张秋民,等.CMA 类环保型融雪剂的应用研究进展[J].化学世界,2010,51(7):435-437.
- [6] 许英梅,张秋民,姜慧明,等.由木醋液制醋酸钙镁盐类环保型融雪剂研究[J].大连理工大学学报,2007,47(4):494-496.
- [7] Li K Y, Kuo C H, Weeks Jr J L. A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions[J]. AIChE Journal, 1979, 25(4):583-591.
- [8] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation[J]. Water Research, 2002, 36(4):1034-1042.
- [9] Li G, He J, Wang D, et al. Optimization and interpretation of O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation processes to pretreat hydrocortisone pharmaceutical wastewater [J]. Environ Technol, 2015, 36(5-8):1026-1034.
- [10] Hostachy J C, Lenon G, Pisicchio J L, et al. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(2):261-268.
- [11] Zhu H, Ma W, Han H, et al. Catalytic ozonation of quinoline using nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327:91-99.
- [12] Wang B, Xiong X, Ren H, et al. Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation [J]. RSC Advances, 2017, 7(69):43464-43473.
- [13] Cheng W, Quan X, Li R, et al. Ozonation of phenol-containing wastewater using $\text{O}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ system in a micro bubble gas-liquid reactor [J]. Ozone: Science & Engineering, 2018, 40(3):173-182.
- [14] 蒋绍阶,刘宗源.UV254 作为水处理中有机物控制指标的意义 [J].重庆建筑大学学报,2002,24(2):61-65.
- [15] 谭燕华,欧阳健明,马洁,等.红外光谱法在草酸钙结石研究中的应用 [J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):700-704. ■
- [16] Gao F, Xie W, Miao Y, et al. Magnetic hydrogel with optimally adaptive functions for breast cancer recurrence prevention [J]. Advanced Healthcare Materials, 2019, 8(14):1900203.
- [17] Lin S, Zhong Y, Zhao X, et al. Synthetic multifunctional graphene composites with reshaping and self-healing features via a facile biomineralization-inspired process [J]. Adv Mater, 2018, 30(34):1803004.
- [18] 薛诗山,武元鹏,刘兰芳, et al. 基于金属离子交联的自修复聚丙烯酸水凝胶 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7):15-19. ■

(上接第 117 页)

- [13] Feng X Q, Zhang G Z, Bai Q M, et al. High strength self-healing magnetic elastomers with shape memory effect [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(2):125-132.
- [14] Chen X, Fan M, Tan H, et al. Magnetic and self-healing chitosan-alginate hydrogel encapsulated gelatin microspheres via covalent cross-linking for drug delivery [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 101(8):619-629.
- [15] 夏梦阁.磁性纳米复合水凝胶的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2012.