

海藻酸镁凝胶的制备及其性能研究

郭涛¹, 王潇¹, 毛丽莉¹, 王海增^{1,2*}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266100; 2. 山东省海洋精细化工重点实验室, 山东潍坊 261100)

摘要: 在 0.05~5 mol/L 镁离子浓度范围内制备了一系列具有不同性能的海藻酸镁凝胶, 考察了镁离子浓度、镁离子用量、镁盐种类和海藻酸钠 M/G 比值等因素对海藻酸镁凝胶成胶过程的影响, 并测试了不同制备条件下凝胶的力学性能和溶胀性能。结果表明, 高离子浓度可将海藻酸镁凝胶的拉伸强度提高到 400 kPa 以上; 采用氯化镁、溴化镁、乙酸镁制备的凝胶力学性能较好。同时海藻酸镁具有成胶慢的特点, 不同的制备条件可使凝胶形成时间在 1 min~10 h 内发生变化, 显示了其在可注射水凝胶方面具有良好的应用前景。

关键词: 海藻酸钠; 镁离子; 凝胶时间; 氢键作用; 凝胶性能

中图分类号: TQ427.26

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0171-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.031

Preparation and properties of magnesium alginate gel

GUO Tao¹, WANG Xiao¹, MAO Li-li¹, WANG Hai-zeng^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Ocean Fine Chemical Industry, Weifang 261100, China)

Abstract: A series of magnesium alginate gels with different properties are prepared with magnesium ion concentration in the range of 0.05 - 5 mol · L⁻¹. The effects of the concentration of magnesium ion, the dosage of magnesium, the type of magnesium salt and M/G ratio of sodium alginate on the gelation process of magnesium alginate gel are studied. The mechanical properties and swelling properties of gels prepared under different conditions are tested. Results show that the tensile strength of magnesium alginate gel can be increased to over 400 kPa by using high ion concentration, and the gel prepared by magnesium chloride, magnesium bromide and magnesium acetate has better mechanical properties. Magnesium alginate has the characteristics of slow gel formation, and the gel formation time can be changed within 1 min-10 h by using different preparation conditions, showing that it has a good application prospect in injectable hydrogel.

Key words: sodium alginate; magnesium; gelation time; hydrogen bond; gel properties

海藻酸钠作为一种海洋多糖, 由不同比例的 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸通过 1,4-键连接共聚而成^[1], 在食品、医药、生物材料等领域应用广泛^[2-3]。在多价阳离子存在下形成凝胶的能力是海藻酸钠的重要特性, 海藻酸钙是目前最常用的海藻酸盐凝胶, 具有制备条件温和、成胶速度较快等特点, 可被制作成微球、纤维等多种材料^[4]。但其较快的成胶速率一方面会导致凝胶交联密度不均; 另一方面也使其在可注射水凝胶等应用领域存在劣势。而此前因为弱亲和力和离子半径较小, 长期以来被认为是藻酸盐非胶凝离子的镁离子^[5-6], 在 2012 年被德国科学家 Topuz 等^[7] 发现在一定条件下可以与海藻酸钠形成凝胶, 其形成的海藻酸镁凝胶便具有成胶慢的特点, 且相比海藻酸钙凝胶, 镁离子的加入使凝胶具有了更好的生物相容性和导电性能, 使其在医用可注射水凝胶、凝胶电解质、电池黏

合剂等方面显示出良好的应用前景^[8-10]。

笔者选用 7 种常用的镁盐深入研究了镁离子浓度、镁离子用量、不同镁盐和海藻酸钠比值 (M/G) 等因素对海藻酸镁成胶过程和凝胶性能的影响, 为海藻酸镁凝胶在可注射水凝胶等领域的应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化镁、溴化镁、碘化镁、硝酸镁、硫酸镁、乙酸镁, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 不同 M/G 比的海藻酸钠 (AR 90%), 麦克林生化科技有限公司生产; 甲酸镁, 实验室自制。

TGA/DSC3+ 型热重分析仪, 德国梅特勒-托利公司生产; S-4800 扫描电子显微镜日本, 日立高新技术公司生产; CMT4204 电子万能试验机, 济南美

收稿日期: 2022-03-05; 修回日期: 2023-01-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (201964021); 山东省海洋精细化工重点实验室开放基金课题 (2020301)

作者简介: 郭涛 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为海洋资源化学, gtt3107@163.com; 王海增 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为海水化学资源综合利用, 通讯联系人, haizwang@ouc.edu.cn。

特斯测试技术有限公司生产;Tensor207 红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司生产。

1.2 海藻酸镁凝胶的合成

称取适量不同 M/G 比的海藻酸钠粉末 (M/G 分别为 2:1、1:1、1:2), 配制 1%~9% 不同质量分数的海藻酸钠溶液脱气处理后备用。配制 0.05~5 mol/L 不同浓度的氯化镁水溶液及浓度为 1.5 mol/L 的溴化镁、碘化镁、硝酸镁、硫酸镁、甲酸镁、乙酸镁 6 种镁盐溶液, 将镁盐溶液与海藻酸钠溶液混合后静置至形成海藻酸镁凝胶。将使用不同质量分数海藻酸钠与不同镁离子浓度制备的凝胶命名为 $MgnAm$ (n 为镁离子摩尔浓度, m 为海藻酸钠质量分数), M/G 比值分别为 2:1、1:1、1:2 的 3 种海藻酸钠制备的凝胶依次命名为 MgA-LG、MgA、MgA-HG, 将海藻酸钠命名为 SA。

1.3 凝胶性能测试与结构表征

1.3.1 SEM 分析

将冷冻干燥后的凝胶样品脆断用导电胶粘贴到样品台上, 喷金后放入扫描电镜中观察凝胶表面形貌。

1.3.2 凝胶热稳定性分析(TGA)

利用热重分析仪考察镁离子对凝胶热稳定性的影响, 测试温度范围为 25~800℃, 升温速率为 10℃/min, 保护气体 N_2 的流速为 50 mL/min。

1.3.3 凝胶含水量计算

将不同制备条件的海藻酸镁凝胶称重记录质量后放入 60℃ 烘箱中失水直到凝胶恒重, 记录凝胶质量损失即为凝胶中水的质量分数。

$$\omega(H_2O) = (W_{water}/W_{hydrogel}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_{water} 为凝胶中水的质量; $W_{hydrogel}$ 为凝胶质量。

1.3.4 凝胶溶胀性能测试

取冷冻干燥后的海藻酸镁凝胶, 记录干凝胶质量, 在室温下将其浸入去离子水中, 每隔一段时间取出凝胶擦拭去除其表面的水分后称重, 计算不同时间点的溶胀度 (SR) 为:

$$SR = [(m_s - m_d)/m_d] \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_d 为干凝胶样品的质量; m_s 为不同时间点溶胀后海藻酸镁凝胶的质量。

1.3.5 凝胶力学性能测试

将海藻酸镁凝胶制作成哑铃状试样进行拉伸测试, 有效尺寸为 12 mm×2 mm×2 mm (长×宽×厚), 拉伸速度为 50 mm/min。凝胶试样的拉伸强度与拉伸应变计算式分别为:

$$\sigma = (F/A) \quad (4)$$

其中: σ 为应力; ε 为应变; F 为载荷; A 为试样截面积; L 为拉伸长度; L_0 为初始长度。

凝胶的弹性模量由应力-应变曲线初始区域 (5%~10%) 的斜率计算得到; 韧性用应力-应变曲线积分面积计算得到。每组凝胶样品平行测定 3 次, 取平均值作为最终测试结果。

2 结果与讨论

2.1 镁离子浓度与 M/G 比值对成胶过程的影响

首先以最常用的氯化镁作为镁源研究离子浓度对海藻酸镁凝胶成胶过程的影响。海藻酸镁凝胶的形成示意图如图 1 所示。

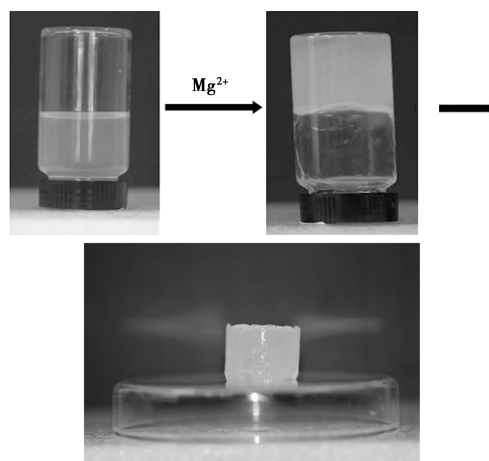


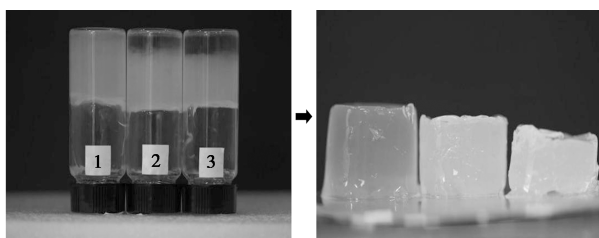
图 1 海藻酸镁凝胶的形成示意图

镁离子加入海藻酸钠溶液中后, 由于镁离子与海藻酸盐链的亲合力较低, 其诱导的凝胶化过程较慢。当 $\omega(SA) = 3\%$ 时, 不同制备条件下海藻酸镁凝胶的成胶时间如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 在低离子浓度下通常需要 120 min 左右的时间形成凝胶, 在海藻酸钠质量分数为 3% 时, 0.05 mol/L 的镁离子浓度是海藻酸镁凝胶形成的最低浓度, 需要 600 min 左右才可完成凝胶化。而通过提高离子浓度, 凝胶形成时间可大幅度降低, 高于 2 mol/L 浓度时可以在 10 min 左右形成凝胶。因此通过改变离子浓度控制海藻酸镁凝胶形成时间, 可以满足其作为可注射水凝胶不同窗口时间的需求。不同制备条件的海藻酸镁凝胶如图 2 所示, 当 $\omega(SA) = 5\%$ 时, 不同制备条件下海藻酸镁凝胶的含水质量分数如表 2 所示。从图 2 中可以看出, 在凝胶制备过程中, 不同离子浓度下凝胶的脱水收缩情况差别显著, 0.2 mol/L 离子浓度下凝胶未表现出明显的脱水收缩趋势。由表 2 中可以看出, 随着离子浓度的增大, 凝胶含水质

量分数降低,体积也逐渐减小,其力学性能也会发生明显的变化。

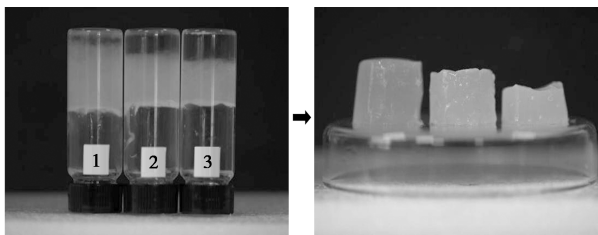
表1 $\omega(\text{SA})=3\%$ 时不同制备条件下海藻酸镁凝胶的成胶时间

镁离子浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	成胶时间/min	
	MgA	MgA-HG
0.05	600左右	240左右
0.1~0.2	110~190	60~130
0.2~0.5	50~110	30~60
0.5~2	15~50	10~30
2~5	3~15	1~10



1— $\text{Mg}_{0.2}\text{A}_5$; 2— Mg_2A_5 ; 3— Mg_4A_5

(a) $\omega(\text{SA})=5\%$ 时不同镁离子浓度制备的海藻酸镁凝胶



1— $\text{Mg}_4\text{A}_5\text{-LG}$; 2— Mg_4A_5 ; 3— $\text{Mg}_4\text{A}_5\text{-HG}$

(b) 不同M/G比值的海藻酸镁凝胶

图2 不同制备条件的海藻酸镁凝胶

表2 $\omega(\text{SA})=5\%$ 时不同制备条件下海藻酸镁凝胶的含水质量分数

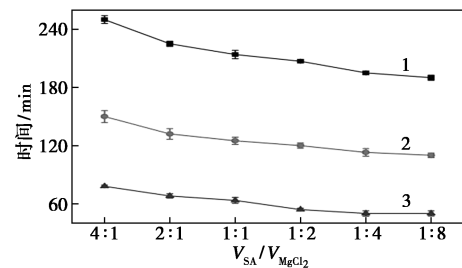
镁离子浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	凝胶含水质量分数/%	
	MgA	MgA-HG
0.2	94	94
0.5	91	90
1.0	86	82
2.0	78	74
3.0	72	67
4.0	65	61
5.0	56	51

M/G 比值对成胶过程的影响也十分显著,而从图2和表2中可以看出,高古罗糖醛酸含量的凝胶成胶时间显著减少,且凝胶脱水收缩程度也更大,促进了海藻酸镁凝胶的形成,说明镁离子对于G单元

的亲水性更高,其凝胶的形成十分依赖于海藻酸钠中G单元的含量。

2.2 镁离子用量对成胶过程的影响

采用 $\omega(\text{SA})=3\%$ 的海藻酸钠,制备了 $V(\text{SA}):V(\text{MgCl}_2)$ 分别为 4:1、2:1、1:1、1:2、1:4、1:8 的海藻酸镁凝胶,研究了在 0.1、0.2、0.5 mol/L 离子浓度下不同镁离子用量对成胶过程的影响,结果如图3所示。从图3中可以看出,镁离子用量的增加促进了凝胶的形成,但其促进作用弱于离子浓度的作用,且当镁离子用量达到一定程度后凝胶形成时间变化较小,说明此时海藻酸钠中的金属结合位点已趋于饱和,镁离子用量的继续增加对成胶时间的影响微弱。



1— $c(\text{MgCl}_2)=0.1\text{ mol/L}$; 2— $c(\text{MgCl}_2)=0.2\text{ mol/L}$;
3— $c(\text{MgCl}_2)=0.5\text{ mol/L}$

图3 不同镁离子用量对凝胶形成时间的影响

2.3 不同镁盐对成胶过程的影响

目前关于海藻酸金属凝胶的报道大多关注金属盐阳离子对凝胶的成胶过程及其性能的影响,金属盐阴离子对成胶过程和凝胶性能的影响少见报道。因此,选取了7种使用较多的镁盐,在质量分数为5%的海藻酸钠溶液和1.5 mol/L离子浓度条件下,制备了不同镁盐形成的海藻酸镁凝胶,其凝胶形态如图4所示。

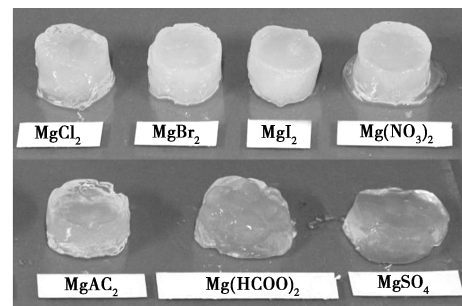


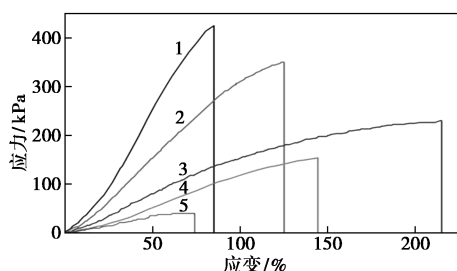
图4 不同镁盐制备的海藻酸镁凝胶形态

结果表明,凝胶形成过程中不同镁盐成胶所需时间不同,成胶时间最短的是乙酸镁,而硫酸镁的成胶时间最长,在1.5 mol/L较高的离子浓度下仍需要2 h左右成胶,其形成的凝胶强度也较弱,且硫酸

镁是 1 mol/L 离子浓度下 7 种镁盐中唯一不能与海藻酸钠形成凝胶的,说明镁盐阴离子对凝胶的成胶过程也有很大影响。

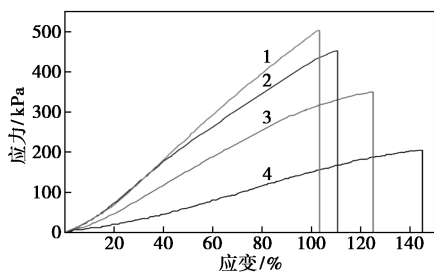
2.4 凝胶力学性能

基于在高离子浓度下观察到海藻酸镁凝胶会发生明显的脱水收缩行为,选取了 1~5 mol/L 高镁离子浓度条件下制备的海藻酸镁凝胶测试了其力学性能。不同制备条件凝胶的应力-应变曲线如图 5 所示,凝胶弹性模量、韧性数值如表 3~表 5 所示。



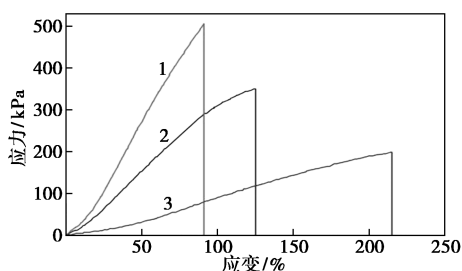
1—Mg₅A₅; 2—Mg₄A₅; 3—Mg₃A₅;
4—Mg₂A₅; 5—Mg₁A₅

(a) $\omega(\text{SA}) = 5\%$ 时不同镁离子浓度海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线



1—Mg₄A₉; 2—Mg₄A₇; 3—Mg₄A₅; 4—Mg₄A₃

(b) $c(\text{MgCl}_2) = 4 \text{ mol/L}$ 时不同海藻酸钠质量分数海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线



1—Mg₄A₅-HG; 2—Mg₄A₅; 3—Mg₄A₅-LG

(c) 不同 M/G 比值海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线

图 5 海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线

表 3 $\omega(\text{SA}) = 5\%$ 、不同镁离子浓度条件下海藻酸镁凝胶的弹性模量与韧性

样品	弹性模量/kPa	韧性/(MJ·m ⁻³)
Mg ₁ A ₅	24.88	0.017
Mg ₂ A ₅	49.36	0.115

Mg ₃ A ₅	148.81	0.309
Mg ₄ A ₅	226.29	0.236
Mg ₅ A ₅	242.59	0.176

表 4 $c(\text{MgCl}_2) = 4 \text{ mol/L}$ 、不同海藻酸钠质量分数的海藻酸镁凝胶弹性模量与韧性

样品	弹性模量/kPa	韧性/(MJ·m ⁻³)
Mg ₄ A ₃	56.14	0.149
Mg ₄ A ₅	226.29	0.236
Mg ₄ A ₇	336.87	0.261
Mg ₄ A ₉	316.21	0.253

表 5 不同 M/G 比值海藻酸镁凝胶的弹性模量与韧性

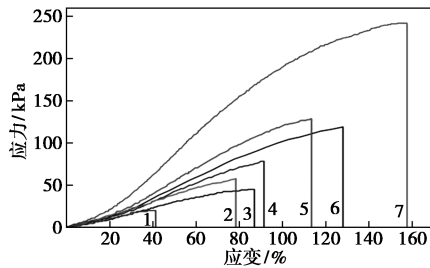
样品	弹性模量/kPa	韧性/(MJ·m ⁻³)
Mg ₄ A ₅ -HG	331.05	0.216
Mg ₄ A ₅	226.29	0.236
Mg ₄ A ₅ -LG	82.32	0.189

从图 5(a)、表 3 中可以看出,随着镁离子浓度的增大凝胶拉伸强度和弹性模量都逐渐增强,在 5 mol/L 与 1 mol/L 镁离子浓度条件下制备的凝胶拉伸强度分别为 425.15 kPa 和 39.71 kPa,凝胶强度提升超过 10 倍。其拉伸强度和弹性模量的提升一方面是因为镁离子浓度的增大提高了金属交联密度;另一方面来自于高浓度下凝胶脱水收缩含水量减少导致的氢键作用的提高。凝胶含水量的减少可以使体系中的海藻酸盐链进一步聚集,使原本因为分子链之间距离较大而失活的氢键位点变得有效,从而增强了体系氢键作用^[11-12]。而其拉伸应变和韧性在 3 mol/L 时达到最大值后开始减少,说明再进一步提高离子浓度后,凝胶中的分子链更加靠近,氢键作用大幅增强占据主导地位,使凝胶向刚性转变,韧性逐渐降低。

从图 5(b)、表 4 中可以看出,随着海藻酸钠质量分数的增加,凝胶弹性模量和韧性呈现先增加后减少的趋势,这是因为浓度过高的海藻酸钠溶液使形成的凝胶交联密度不均导致的。

从图 5(c)、表 5 中可以看出,古罗糖醛酸含量对凝胶力学性能也有显著影响,G 单元含量较高的凝胶金属交联密度更大、脱水收缩程度也更强,进一步增强了体系氢键作用,使其拉伸强度和弹性模量提升形成硬而脆的凝胶,而 M 单元含量较多的海藻酸钠形成的凝胶则具有更高的拉伸应变和韧性。

不同镁盐制备的海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线如图6所示,其弹性模量和韧性如表6所示。



1—硫酸镁;2—硝酸镁;3—甲酸镁;4—碘化镁;
5—溴化镁;6—氯化镁;7—乙酸镁

图6 不同镁盐制备的海藻酸镁凝胶的应力-应变曲线

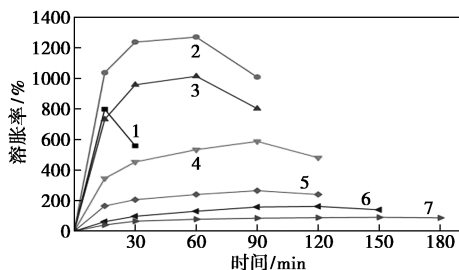
表6 不同镁盐制备的海藻酸镁凝胶弹性模量与韧性

样品	弹性模量/kPa	韧性/(MJ·m ⁻³)
硫酸镁	15.57	0.004
硝酸镁	43.11	0.023
甲酸镁	33.15	0.021
碘化镁	46.32	0.034
溴化镁	85.16	0.065
氯化镁	77.79	0.079
乙酸镁	115.54	0.217

从图6、表6中可以看出,镁盐种类对凝胶力学性能也有显著影响,用乙酸镁这一有机镁盐制备的凝胶力学性能最为优异,弹性模量与韧性均为最大值,其次为氯化镁与溴化镁制备的凝胶。硫酸镁作为含二价阴离子的镁盐其形成的凝胶力学性能最差,成胶时间也最长,通过对比不同镁盐的成胶时间发现,成胶速度较快的凝胶其拉伸强度也更高。

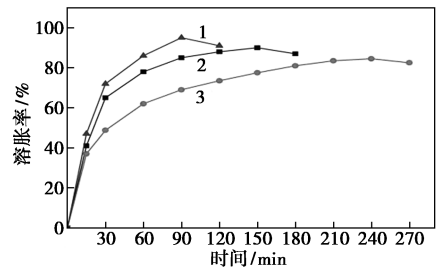
2.5 凝胶溶胀性能

不同制备条件的海藻酸镁凝胶溶胀曲线如图7所示。



1—Mg_{0.05}A₅;2—Mg_{0.1}A₅;3—Mg_{0.2}A₅;4—Mg_{0.5}A₅;
5—Mg₁A₅;6—Mg₂A₅;7—Mg₄A₅

(a) ω(SA)=5%时不同镁离子浓度海藻酸镁凝胶在水中的溶胀曲线



1—Mg₄A₅-LG;2—Mg₄A₅;3—Mg₄A₅-HG

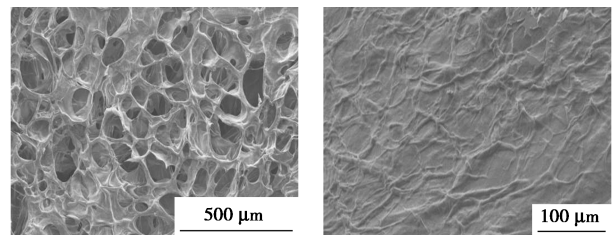
(b)不同M/G比值的海藻酸镁凝胶在水中的溶胀曲线

图7 海藻酸镁凝胶在水中的溶胀曲线

从图7中可以看出,溶胀初期海藻酸镁凝胶吸水迅速,但在达到溶胀极限后,凝胶溶胀度开始降低无法维持溶胀平衡状态。这与镁离子和海藻酸钠的结合力偏弱有关,随着吸水量的增加,凝胶内渗透压逐渐增大会导致不够稳定的凝胶结构破碎坍塌^[7]。但随着镁离子浓度的增大,凝胶在水中的稳定性会逐渐增强,但溶胀度变小,这是由于使用高镁离子浓度制备的凝胶金属交联密度增大,脱水收缩程度增强,形成的凝胶网络更加致密,孔隙减少不利于凝胶溶胀。除此之外,海藻酸镁凝胶溶胀度还随着M/G比的增加而增加,高G单元含量的凝胶脱水收缩程度更大,凝胶孔隙进一步减少,导致其溶胀度降低,但在水中的稳定性得到提高。

2.6 海藻酸镁凝胶的表面形貌

海藻酸镁凝胶的表面形貌如图8所示。



(a) Mg_{0.2}A₅

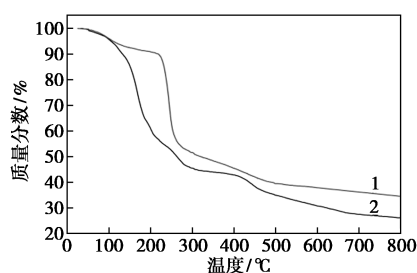
(b) Mg₄A₅

图8 海藻酸镁凝胶的表面形貌

从图8中可以看出,在0.2 mol/L 较低的镁离子浓度下形成的海藻酸镁凝胶呈现典型的多孔结构。而在4 mol/L 镁离子浓度条件下,凝胶的多孔网络结构变为更加致密紧凑的结构,表明在高离子浓度下凝胶皱缩脱水程度的增大,导致多孔网络结构塌陷,凝胶孔隙度大幅降低,这种致密的凝胶结构以及水含量的减少使藻酸盐分子链的拉伸过程变得更加困难^[11],从而提高了凝胶的力学性能,也降低了凝胶的溶胀度。

2.7 热重分析

海藻酸钠与海藻酸镁的热重曲线如图9所示。



1—海藻酸钠;2—海藻酸镁

图 9 海藻酸钠与海藻酸镁的热重曲线

从图 9 中可以看出,海藻酸钠的主要失重过程发生在 215~280℃,这一过程中海藻酸钠质量的迅速下降与糖苷键断裂发生脱羧反应形成中间产物有关^[13]。而海藻酸镁中镁离子加速了其热解进程,在 120℃时便开始迅速降解,主要失重过程发生在 120~300℃,这是因为镁离子催化了糖苷键的断裂和脱羧过程^[14],海藻酸镁的下一步降解过程发生在 410~470℃,这一过程与中间产物的进一步转化以及 MgO 的生成有关。最终 800℃时海藻酸镁的残留量为 26.1%,低于海藻酸钠的 34.5%。镁离子的加入降低了海藻酸钠的热稳定性,其热解趋势与海藻酸铜相似^[14],而钙离子则可以提高海藻酸盐的热稳定性^[15]。

3 结论

(1)通过改变镁离子浓度、镁离子用量、M/G 比值、镁盐种类等条件制备了一系列不同胶凝时间和力学性能的海藻酸镁凝胶,高离子浓度和高 G 单元含量可以显著减少成胶时间。不同条件下海藻酸镁凝胶形成时间可在 1 min~10 h 内发生变化,满足了作为可注射水凝胶不同窗口时间的需求,为进一步应用提供了基础数据。

(2)测试了 1~5 mol/L 高镁离子浓度下凝胶的力学性能,随着离子浓度的增大,凝胶金属交联密度和脱水收缩程度增加,力学性能也会发生显著变化,拉伸强度可提高到 400 kPa 以上,在 3 mol/L 镁离子浓度下凝胶具有最大的拉伸应变和韧性。首次测试了不同镁盐种类对海藻酸镁凝胶性能的影响,结果显示镁盐阴离子对凝胶性能具有显著影响,氯化镁、溴化镁、乙酸镁的成胶性能较好。

(3)研究了镁离子对海藻酸钠溶胀性能和热稳定性的影响,溶胀实验结果表明海藻酸镁凝胶在水中不稳定,无法维持溶胀平衡状态,但高镁离子浓度下凝胶结构更加致密,可以提高其稳定性。热重分析结果表明,镁离子的加入降低了海藻酸钠的热

稳定性,这是由于镁离子催化了糖苷键的断裂和脱羧过程,加速了其热分解进程。

参考文献

- [1] Hoek C, Mann D, Jahns H M, *et al.* *Algae: An introduction to phy-cology* [M]. New York: Cambridge University Press, 1995.
- [2] Zhong H, Gao X, Cheng C, *et al.* The structural characteristics of seaweed polysaccharides and their application in gel drug delivery systems [J]. *Marine Drugs*, 2020, 18(12): 658-676.
- [3] Hernández-González A C, Téllez-Jurado L, Rodríguez-Lorenzo L M. Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to bioprinting: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115514.
- [4] Wang S, Ju J, Wu S, *et al.* Electrospinning of biocompatible alginate-based nanofiber membranes via tailoring chain flexibility [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115665.
- [5] Agulhon P, Markova V, Robitzer M, *et al.* Structure of alginate gels: Interaction of diuronate units with divalent cations from density functional calculations [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1899-1907.
- [6] Donati I, Cesaro A, Paoletti S. Specific interactions versus counterion condensation. 1. Nongelling ions/polyuronate systems [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 281-287.
- [7] Topuz F, Henke A, Richtering W, *et al.* Magnesium ions and alginate do form hydrogels: A rheological study [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(18): 4877-4881.
- [8] Zheng B D, Ye J, Yang Y C, *et al.* Self-healing polysaccharide-based injectable hydrogels with antibacterial activity for wound healing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 275: 118770.
- [9] Qiao W, Wong K H M, Shen J, *et al.* TRPM7 kinase-mediated immunomodulation in macrophage plays a central role in magnesium ion-induced bone regeneration [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-15.
- [10] Son S B, Gao T, Harvey S P, *et al.* An artificial interphase enables reversible magnesium chemistry in carbonate electrolytes [J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(5): 532-539.
- [11] Zhao X, Xia Y, Zhang X, *et al.* Design of mechanically strong and tough alginate hydrogels based on a soft-brittle transition [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139: 850-857.
- [12] Wang L, Zhang X, Xia Y, *et al.* Cooking-inspired versatile design of an ultrastrong and tough polysaccharide hydrogel through programmed supramolecular interactions [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1902381.
- [13] Kabir I I, Sorrell C C, Mofarah S S, *et al.* Alginate/polymer-based materials for fire retardancy: Synthesis, structure, properties, and applications [J]. *Polymer Reviews*, 2021, 61(2): 357-414.
- [14] Liu Y, Zhao J C, Zhang C J, *et al.* Bio-based nickel alginate and copper alginate films with excellent flame retardancy: Preparation, flammability and thermal degradation behavior [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(79): 64125-64137.
- [15] Zhang J, Ji Q, Shen X, *et al.* Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5): 936-942. ■