

Preparation Factors Affecting the Mechanical Properties of Sodium Alginate-Acrylamide Double Network Hydrogel

Youngang Gui^{1,2}, Xing Tian^{1,2*}, Maowen Tang^{1,2}, Wenliang Zhang^{1,2}

¹College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

²Institute of Marine Biobased Materials, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: 1186151019@qq.com, *xingtian1982@126.com

Received: Jan. 5th, 2019; accepted: Jan. 25th, 2019; published: Feb. 1st, 2019

Abstract

Hydrogels have three-dimensional crosslinked network structure and tunable physicochemical properties, which have been widely used in agricultural drought resistance, pollution regulation, drug delivery, tissue engineering and other aspects. However, there are few applications of hydrogels due to the terrible mechanical properties, especially in load-bearing soft tissue with tough, tough and impact-resistant properties. In this paper, a covalent PAM network was synthesized by covalent bonding of sodium alginate solution to construct a composite hydrogel. Then, a simple soaking strategy was used to convert the composite hydrogel into a highly mechanically mixed double network hydrogel through the formation of sodium alginate crystallites and chain tangle networks. The experiment was conducted to control the mechanical properties of hydrogels prepared under different conditions by controlling the concentration of sodium alginate solution, the concentration of cross-linking agent, and the amount of initiator used in the hydrogel preparation process.

Keywords

Sodium Alginate, Acrylamide, Hydrogel, Breaking Strength

影响海藻酸钠 - 丙烯酰胺双网络水凝胶力学性能的准备因素

桂由刚^{1,2}, 田星^{1,2*}, 唐茂文^{1,2}, 张文良^{1,2}

*通讯作者。

¹青岛大学材料科学与工程学院, 山东 青岛

²青岛大学海洋纤维新材料研究院, 山东 青岛

Email: 1186151019@qq.com, xingtian1982@126.com

收稿日期: 2019年1月5日; 录用日期: 2019年1月25日; 发布日期: 2019年2月1日

摘要

水凝胶具有三维交联网络结构和理化性能可调节的特性, 在农业抗旱、污染调节、药物输送、组织工程等方面得到了广泛应用, 但固有的低机械强度极大地限制了水凝胶的应用, 特别是在需要坚硬、坚韧和抗冲击特性的承重软组织中。本文通过海藻酸钠溶液共价网络结合PAM共价网络来构建复合水凝胶, 采用简单的浸泡策略, 促进海藻酸钠微晶和链缠结网络的形成, 将复合水凝胶转化为高机械混合双网络水凝胶。通过改变水凝胶制备过程中的海藻酸钠溶液浓度, 交联剂的浓度, 引发剂的用量, 研究了制备条件对双网络水凝胶力学性能的影响。

关键词

海藻酸钠, 丙烯酰胺, 水凝胶, 断裂强度

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水凝胶是一种具有三维网络结构的交联聚合物[1]。自1960年Wichterle和Lim在交联水凝胶上取得了开创性的成就以来[2], 水凝胶独特的水溶性和良好的生物相容性就表现出巨大的生物医学前景, 使它成为生物医学领域关注的重点材料[3][4]。水凝胶常被用作组织再生的支架或作为治疗剂和细胞的递送载体, 例如作为药物递送的载体, 用于传染性病毒分子的快速诊断以及作为伤口敷料用于体内和体表的研究等[5]。水凝胶因为其优异的弹性, 以及自身较好的恢复能力, 近几年也成为自愈材料制作的热点[6]。

水凝胶的机械性能较差, 是目前相关试验中需要解决的主要问题, 其机械强度的不足限制了水凝胶的广泛应用, 提高水凝胶的力学性能是将水凝胶应用从生物医学领域扩展到承重领域所必需的。同时水凝胶在3D/4D打印, 软机器人, 人造植入物, 医疗设备和辅助健康技术中具有潜在的应用。在过去的十几年中, 已经提出了很多成功改善水凝胶的机械强度的方法和策略[7], 虽然超过几十兆帕的拉伸应力的水凝胶是可以制取的, 但是这样做仍然是一个巨大的挑战。

海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种来源广泛的天然高分子材料, 具有很高的生物相容性, 常被用于食品和医用材料[8][9][10]。丙烯酰胺(acrylamide, AM)是一种白色颗粒晶体化合物, 能够在紫外灯照射下聚合成聚丙烯酰胺[11], 通过研究发现, 两者反应可以形成机械性能较高的双网络水凝胶。

本文通过改变水凝胶制备过程中的海藻酸钠溶液浓度, 交联剂的浓度, 引发剂的用量, 研究了制备条件对双网络水凝胶力学性能的影响, 并通过红外光谱和扫描电镜对水凝胶的结构进行了表征。

2. 实验部分

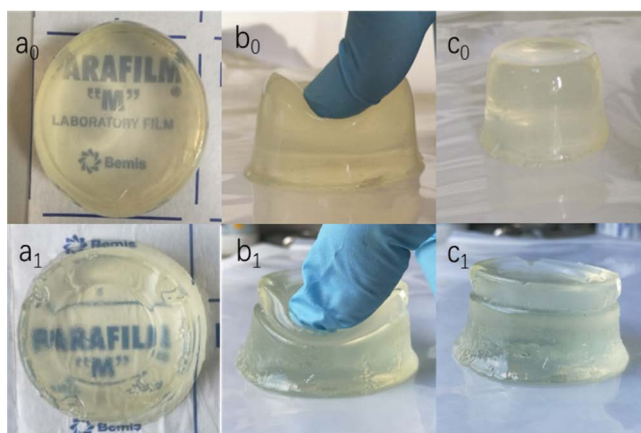
2.1. 试剂与仪器

海藻酸钠(纤维级, 山东洁晶集团股份有限公司), 丙烯酰胺(化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), 无水氯化钙(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯, 上海麦克林生物试剂有限公司), 光引发剂 Irgacure2959 (分析纯), 傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS 50, Thermo Fisher Scientific), 扫描电镜电子显微镜(TM3000, Hitachi), 万能材料试验机 Istron-3300 (Instron, 美国), 紫外灯(365 nm, 6 组, 功率共 120 W)。

2.2. 样品的制备

海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶的制备: 分别称取一定量的海藻酸钠, 在搅拌的条件下加入去离子水中, 制得海藻酸钠溶液; 在上述溶液中按比例加入交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺溶液), 光引发剂 Irgacure2959, 以及丙烯酰胺, 继续搅拌后得到混合溶液, 将混合溶液静置脱泡后放入紫外箱中进行光引发。控制光引发时间, 得到光交联凝胶样品, 将制得的光交联水凝胶浸泡在氯化钙溶液中得到双网络水凝胶样品。

图 1 为本文制备的海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶样品照片, 其中图 1(a0)、图 1(a1)分别为经过氯化钙溶液浸泡和未经过浸泡的水凝胶。从照片中可以看出, 两者都具有良好的透明性, 经氯化钙浸泡的水凝胶颜色较深, 这是因为浸泡后的海藻酸钠 - 聚丙烯酰胺与氯化钙发生了交联反应, 导致凝胶颜色发生了变化。图 1(b0)、图 1(c0), 图 1(b1)、图 1(c1)分别为两种水凝胶的挤压形变以及形变恢复, 由此发现, 两种水凝胶具有良好的弹性, 在压力移除后可快速恢复原来的形状。



a0、b0、c0 为经过氯化钙溶液浸泡后的水凝胶, a1、b1、c1 为未经氯化钙溶液浸泡的水凝胶

Figure 1. Sodium alginate-acrylamide hydrogel

图 1. 海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶

3. 结果与讨论

3.1. 红外光谱分析

如图 2 所示, 黑色曲线是纯海藻酸钠红外光谱图, 红色曲线是双网络水凝胶样品的红外光谱图, 通过红外谱图的对比可以看出, 海藻酸钠 - 丙烯酰胺 - 氯化钙水凝胶红外谱图中出现了海藻酸钠的特征吸收峰, 同时在 3300 cm^{-1} ~ 3500 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 附近的波峰明显增强, 表示体系中含有大量的 -OH, -NH 和 C=O 基团, 由此可以推断体系形成了丙烯酰胺与海藻酸钙的双网络结构, 得到了双网络水凝胶。

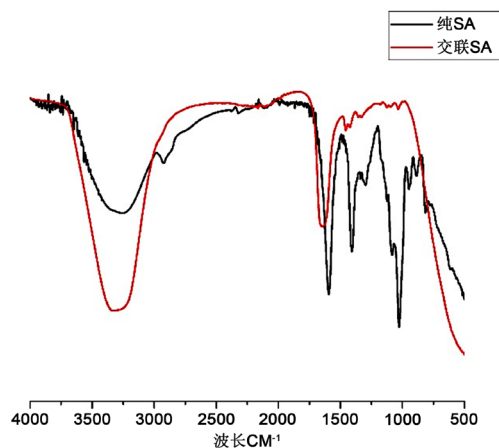


Figure 2. Infrared spectrum of pure sodium alginate and sodium alginate-acrylamide-calcium chloride hydrogel
图 2. 纯海藻酸钠与海藻酸钠 - 丙烯酰胺 - 氯化钙水凝胶的红外光谱图

3.2. 海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶体系力学性能的影响因素

通过图 3(a)曲线观察发现, 当海藻酸钠浓度大于 4%且继续增大时, 水凝胶的断裂强度呈上升趋势。由图 3(b)水凝胶断裂强度曲线得知, 随着丙烯酰胺用量的增大, 水凝胶的断裂强度增加明显, 但当到达一定量时, 断裂强度趋于稳定。从图 3(c)中可以发现海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶断裂强度受引发剂用量影响, 但影响程度较小。通过图 3(d)可以发现, 当增加光引发时间时, 海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶断裂强度迅速增加, 表明海藻酸钠与丙烯酰胺随光引发时间交联程度逐渐增大, 同时, 通过观察实验过程中溶液流动性的变化, 可以看出, 随时间推移, 溶液的流动性逐渐降低, 水凝胶逐渐成型, 也表明两者之间交联程度在不断增大。

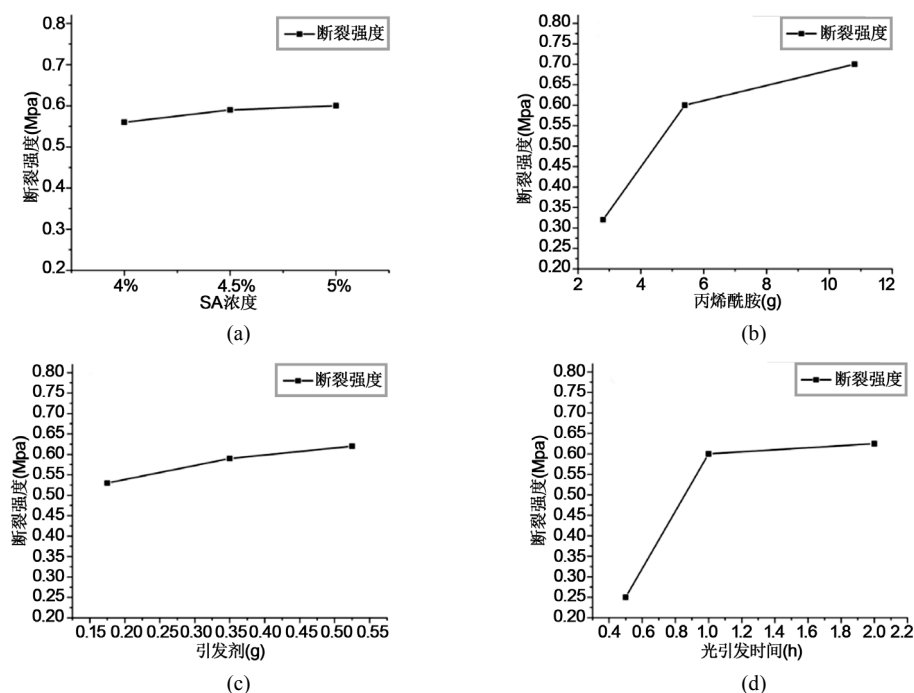


Figure 3. Effect of preparation conditions on the fracture strength of sodium alginate-acrylamide hydrogel
图 3. 制备条件对海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶断裂强度的影响

综上,通过实验数据可知,SA浓度和引发剂的用量对SA/丙烯酰胺体系的力学性能影响不大,丙烯酰胺的用量和交联的时间决定水凝胶体系的力学性能,其中在100 ml溶液中,海藻酸钠4 g,丙烯酰胺5.4 g,光交联剂0.35 g,交联1 h为最好的交联条件。

3.3. 海藻酸钠 - 丙烯酰胺 - 氯化钙水凝胶体系力学性能的影响因素

图4为水凝胶断裂强度随海藻酸钠浓度、丙烯酰胺用量、引发剂用量、交联时间、氯化钙浓度的变化曲线图,从图4(a)中可以看出随着海藻酸钠浓度的增加,水凝胶的断裂强度有增强趋势,对比之前海藻酸钠-丙烯酰胺水凝胶的数据,可知氯化钙对水凝胶体系有增韧作用,使水凝胶体系的断裂强度增强。图4(b)为水凝胶断裂强度随丙烯酰胺用量的变化的曲线图,从图中可以看出,随着丙烯酰胺用量的增大,水凝胶的断裂强度会不断增加。通过图4(c)可以看出,改变引发剂的用量虽然对水凝胶断裂强度有影响,但是影响较小。从图4(d)中可以看出,水凝胶的断裂强度受交联时间影响较大,随着时间的推移,海藻酸钠与丙烯酰胺的交联程度越来越好,在到达一定时间后,水凝胶断裂强度的增加幅度会变小。通过图4(e)曲线数据可以看出,氯化钙浓度的增大有利于水凝胶韧性的增加,但是影响程度较小。

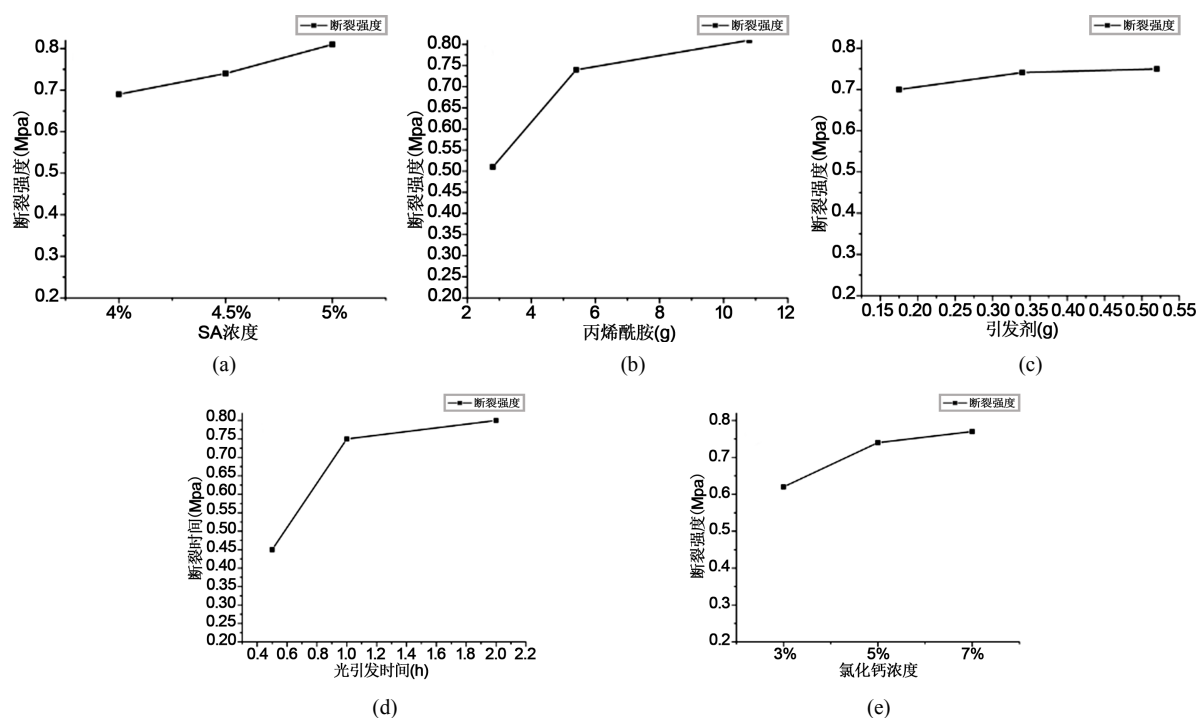


Figure 4. Effect of preparation conditions on the fracture strength of sodium alginate-acrylamide-calcium chloride hydrogel
图4. 制备条件对海藻酸钠-丙烯酰胺-氯化钙水凝胶断裂强度的影响

综上,海藻酸钠-丙烯酰胺-氯化钙体系制备得到的水凝胶主要受丙烯酰胺用量和交联时间的影响,氯化钙浓度提高有利于水凝胶强度的增加。在100 ml溶液中,海藻酸钠4 g,丙烯酰胺5.4 g,光引发时间1 h,氯化钙浓度为5%为最好的交联条件。

3.4. 微观形貌

图5中图5(a)为纯海藻酸钠的微观结构,图5(b)为水凝胶的微观结构(对海藻酸钠-丙烯酰胺-氯化钙双网络结构水凝胶进行冷冻干燥,冷干后的样品在电镜下进行观察可以发现)如图所示,不同于海藻酸钠的片层结构,海藻酸钠-丙烯酰胺-氯化钙双网络结构水凝胶呈现高度多孔的微观结构。在离子交联的

多层结构的基础上, 由于丙烯酰胺的引入, 导致体系之间发生了共价交联, 产生了结构更加复杂的多孔双网络结构, 双网络结构水凝胶呈现出与海藻酸钙凝胶完全不同的力学性能正是由这种复杂结构导致的。

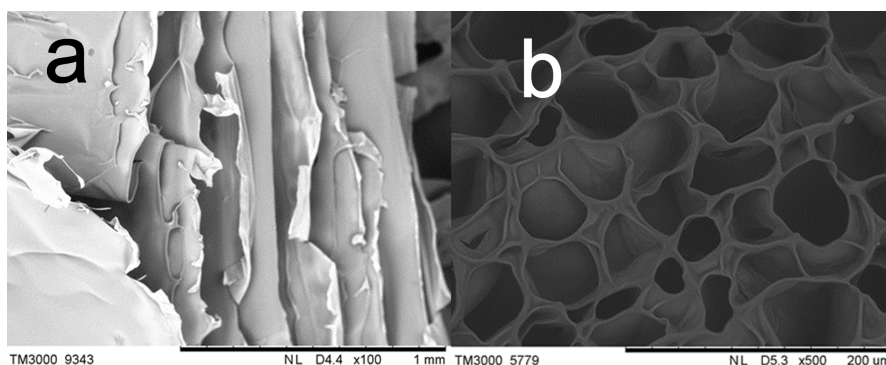


Figure 5. Microstructure of pure SA and crosslinked SA
图 5. 纯 SA 与交联 SA 的微观结构

4. 结论

通过研究发现, 海藻酸钠 - 丙烯酰胺水凝胶与海藻酸钠 - 丙烯酰胺 - 氯化钙水凝胶的力学性能主要受丙烯酰胺用量以及交联时间的影响, 同时氯化钙的加入有利于增强水凝胶的力学性能。这是由于水凝胶双网络结构的形成有利于增强其力学性能。

参考文献

- [1] Hussain, M., Beale, G., Hughes, M., *et al.* (2002) Co-Delivery of an Antisense Oligonucleotide and 5-Fluorouracil Using Sustained Release Poly (Lactide-co-Glycolide) Microsphere Formulations for Potential Combination Therapy in Cancer. *International Journal of Pharmaceutics (Kidlington)*, **234**, 129-138. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00950-4](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00950-4)
- [2] Dreifus, M., Wichterle, O. and Lim, D. (1960) Intra-Cameral Lenses Made of Hydrocolloidal Acrylates. *Ceskoslovenská Oftalmologie*, **16**, 154.
- [3] Billiet, T., Vandenhoute, M., Schelfhout, J., *et al.* (2012) A Review of Trends and Limitations in Hydrogel-Rapid Prototyping for Tissue Engineering. *Biomaterials*, **33**, 6020-6041. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.04.050>
- [4] Ungerleider, J.L., Johnson, T.D., Hernandez, M.J., *et al.* (2016) Extracellular Matrix Hydrogel Promotes Tissue Remodeling, Arteriogenesis, and Perfusion in a Rat Hindlimb Ischemia Model. *JACC: Basic to Translational Science*, **1**, 32-44.
- [5] 陈向标. 水凝胶医用敷料的研究概况[J]. 轻纺工业与技术, 2011, 40(1): 66-68.
- [6] 陶希. 自愈合高分子水凝胶材料的制备及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2016.
- [7] 朱靖烁, 王明召. 一种高机械强度水凝胶——滑动环凝胶 [J]. 化学教育, 2012, 33(2): 1-3.
- [8] Kim, H.S., Lee, C.G. and Lee, E.Y. (2011) Alginate Lyase: Structure, Property, and Application. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **16**, 843. <https://doi.org/10.1007/s12257-011-0352-8>
- [9] 高春梅, 柳明珠, 吕少瑜, 等. 海藻酸钠水凝胶的制备及其在药物释放中的应用[J]. 化学进展, 2013, 25(6): 1012-1022.
- [10] Fan, J., Shi, Z., Min, L., *et al.* (2013) Mechanically Strong Graphene Oxide/Sodium Alginate/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogel with Improved Dye Adsorption Capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, **25**, 7433-7443. <https://doi.org/10.1039/c3ta10639j>
- [11] 方道斌, 郭睿威, 哈润华, 等. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org