

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 纤维素/海藻酸钠/明胶复合水凝胶的制备与性能

王斐昊, 许波, 王平, 王强

(江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 纤维素作为一种来源丰富的天然高分子材料, 具有优异的生物相容性和可降解性, 但其难溶特性限制了其应用。文中采用离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物(AmimCl)溶解纤维素(Cel), 海藻酸钠(SA)与明胶(Gel)混合水溶液作为凝固浴进行纤维素再生, 进一步通过浸泡氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )溶液交联海藻酸钠, 制备了一种透明、高强度的复合水凝胶。分别探究了纤维素浓度(3%, 4%, 5%, 6%, 7%和8%)及不同的海藻酸钠/明胶质量比(0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2和10:0)对水凝胶性能的影响。利用傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、紫外可见分光光度计和万能材料试验机对水凝胶进行了表征。结果表明, 水凝胶中各组分之间的氢键作用及海藻酸钠与 $\text{Ca}^{2+}$ 之间的离子相互作用赋予水凝胶优异的力学性能, 相比于纯水作为凝固浴制备的再生纤维素水凝胶, 强度提高了26.36%。随着纤维素浓度的增加, 水凝胶的结晶度和网络结构的致密性增加, 水凝胶的力学性能显著提升。此外, 海藻酸钠/明胶的比例也对水凝胶的力学性能有显著影响, 当海藻酸钠与明胶质量比为6:4时, 水凝胶力学性能最好, 最高达到2.349 MPa。生物降解性分析表明, 水凝胶具有良好的生物降解性, 在食品包装和生物医药领域具有潜在应用价值。

**关键词:** 纤维素; 海藻酸钠; 明胶; 水凝胶; 离子液体

中图分类号: TQ427.2\*6

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)03-0133-10

水凝胶是一种由交联的聚合物网络和分散在网络结构中的水构成的一种软物质材料。其特有的亲水性、生物相容性及离子导电性, 使其在生物医用、柔性电子、人工智能<sup>[1-3]</sup>等领域有着广阔的应用前景。然而目前广泛得到应用的水凝胶材料大都采用聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺(PAM)等石油基高分子材料来制备, 不仅存在不可降解的问题, 且使用的安全性也存在潜在的隐患。以多糖和蛋白质为代表的天然高分子材料具有来源广泛、化学成分多样、生物相容性和生物降解性好等优势, 基于天然高分子的水凝胶可以克服石油基高分子水凝胶带来的问题, 已成为目前研究和应用的热点。

纤维素是自然界中存在最多的一种多糖, 是由D-吡喃葡萄糖基通过 $\beta$ -1, 4糖苷键结合而形成的线

型高分子化合物。由于其具有可再生性、亲水性、良好的生物降解性和相容性等特点, 使其在组织工程、伤口敷料及药物控制释放等生物医学领域具有广阔的应用前景。但是, 纤维素分子间与分子内存在的大量氢键使其难以溶解在一般的溶剂中, 从而限制了其应用<sup>[4]</sup>。目前, 常用的溶解纤维素的溶剂有LiCl/DMAc<sup>[5]</sup>、碱/尿素<sup>[6]</sup>、(NMMO)/ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>体系和离子液体<sup>[8,9]</sup>体系等。其中LiCl/DMAc在使用过程中存在毒性、腐蚀性和挥发性等问题, 对人体健康安全有着一定的隐患。碱/尿素体系需要在低温进行, 不易操作, 同时溶解纤维素后产生的大量碱液难以回收处理。NMMO作为一种强氧化剂, 具有热不稳定性, 具有潜在的危险性。近年来受到广泛关注的离子液体被认为是一种新型绿色环保的溶剂体系, 可以迅速溶解纤维素, 并通过水或其他溶剂可使纤维素从

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0049

收稿日期: 2023-05-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22109054)

通讯联系人: 许波, 主要从事高分子水凝胶材料研究, E-mail: boxu@jiangnan.edu.cn

离子液体中再生,用于制备力学性能良好的再生纤维素材料。例如,鲍文毅等采用离子液体制备的再生纤维素/壳聚糖膜,具有良好的力学强度和抗菌性能,有望在食品包装方面得到应用<sup>[10]</sup>。Wu等通过将纤维素、淀粉和木质素共溶在离子液体中,再通过浇铸凝固制备出柔韧性、透明度良好的共混膜,在食品包装方面有着巨大应用潜力<sup>[11]</sup>。Wang等通过胶原与纤维素共溶于离子液体中并再生制备了可吸附Cu(II)的纤维素/胶原水凝胶微球<sup>[12]</sup>。

海藻酸盐是由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M)和 $\alpha$ -L-古洛糖醛酸(G)酸单元组成的多糖,由于其容易获得,绿色环保且生产成本相对较低,被广泛用于制药包装及生物医学领域<sup>[13]</sup>。通常通过阳离子,如钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )进行交联制备水凝胶<sup>[14]</sup>。明胶是由胶原蛋白水解后得到的产物,具有良好的生物相容性,但却存在着力学性能较差的缺点,限制了其应用<sup>[15]</sup>。刘云等采用了京尼平和氯化钙作为交联剂制备了具备较好力学性能的明胶/海藻酸钠互穿网络膜<sup>[16]</sup>。范旭等用碳酸钙及葡糖酸内酯作为交联剂制备得到海藻酸钠/明胶水凝胶,并探究了两者比例对其性能的影响<sup>[17]</sup>。Wang等采用乙酸处理生成海藻酸结晶代替 $\text{Ca}^{2+}$ 对海藻酸钠链进行交联,制备得到力学性能改善的水凝胶,并表现出快速恢复、愈合等性能,在生物医学领域有着应用前景<sup>[18]</sup>。但是得到的材料的力学强度有待进一步提高。

基于此,本文采用离子液体溶解纤维素,海藻酸钠与明胶复合溶液代替普遍使用的水、醇及常见的有机溶剂等作为凝固浴,置换离子液体的同时与纤维素进行复合,制备了高强度的天然高分子水凝胶,旨在为制备纤维素复合材料提供新的选择和思路,在食品包装、生物医药等领域有着潜在的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

明胶: $\geq 99.5\%$ ,国药集团化学试剂有限公司;海藻酸钠: $> 99.99\%$ ,上海百灵威化学技术有限公司;定性滤纸:国药集团化学试剂有限公司;1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物(AmimCl): $> 99\%$ ,阿达玛斯试剂有限公司;无水氯化钙: $\geq 96\%$ ,北京伊诺凯科技有限公司;溶菌酶:沧州夏盛酶生物技术有限公司。

紫外-可见分光光度计:UV-1800,日本岛津株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet Is 10,美国赛默飞世尔科技有限公司;小型拉压力试验机:PT-1198GTD,广东宝大宜力科技有限公司;扫描电子显微镜:SU1510,日本日立株式会社;X射线衍射仪:D2 PHASER,德国布鲁克AXS有限公司;电子分析天平:AL-204,瑞士梅特勒-托利多公司;加热磁力搅拌器:HS-380,常州市国旺仪器制造有限公司;电热鼓风干燥箱:101A-1B,上海安亭科学仪器有限公司。

### 1.2 制备过程

**1.2.1 纤维素离子液体溶液的制备:**将定性滤纸剪碎作为纤维素原料,加入AmimCl中,用加热磁力搅拌器在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌12 h直至滤纸全部溶解,制备不同质量浓度的纤维素离子液体溶液,记为 $\text{Cel}_x$ ,其中, $x$ 为纤维素离子溶液中纤维素的浓度,如 $\text{Cel}_4$ 表示离子液体中纤维素浓度为4%。

**1.2.2 明胶/海藻酸钠溶液的制备:**在烧杯中倒入180 g去离子水,加入不同质量的海藻酸钠和明胶,获得总质量为200 g的质量分数为10%的溶液,其中海藻酸钠与明胶质量比为0:10,2:8,4:6,6:4,8:2及10:0。

**1.2.3 纤维素/明胶/海藻酸钠水凝胶的制备:**水凝胶的制备路线如图1所示。首先用注射器取制备好的纤维素离子液体溶液12 mL,注入到 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的方形模具中,放入 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻12 h形成预凝胶备用。将制备好的一定比例的明胶/海藻酸钠溶液50 mL倒入预凝胶模具中,完全浸泡纤维素预凝胶12 h,使用海藻酸钠/明胶混合溶液置换预凝胶中的离子液体,每4 h更换1次浸泡溶液。置换完成后,将纤维素凝胶用去离子水冲洗干净后放入 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干至恒量,然后取出,浸泡入30 g的10%  $\text{CaCl}_2$ 进一步交联30 min,随后用去离子水冲去表面多余的氯化钙溶液,在去离子水中溶胀12 h,得到膜状纤维素/明胶/海藻酸钠水凝胶材料,记为 $\text{C}_x\text{-S}_y\text{-G}_z$ ,其中 $x$ 为纤维素离子溶液中纤维素的浓度, $y$ 和 $z$ 表示海藻酸钠与明胶比例。如 $\text{C}_4\text{-S}_4\text{-G}_6$ 表示制备水凝胶的离子液体中纤维素浓度为4%,置换液中海藻酸钠与明胶的质量比为4:6。

### 1.3 测试与表征

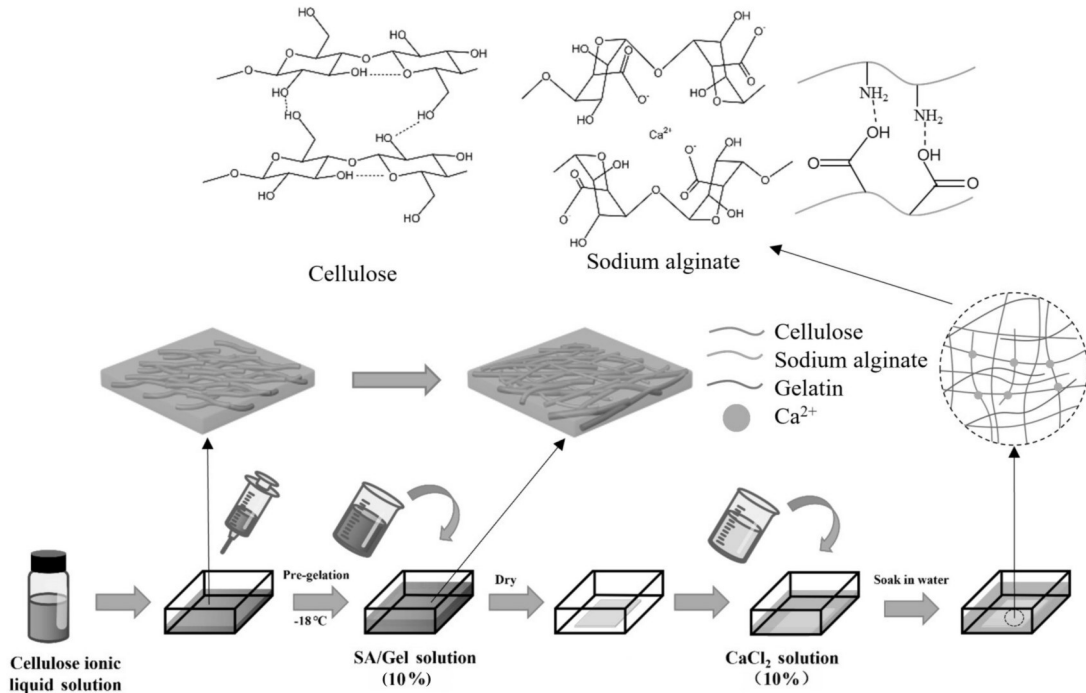


Fig. 1 Preparation process of the C-G-S hydrogel

**1.3.1 FT-IR 分析:**采用傅里叶变换红外光谱仪对烘干后的水凝胶样品进行全反射光谱扫描。分辨率为  $0.5\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次, 扫描范围为  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

**1.3.2 SEM 表征:**将冻干后凝胶样品表面及横截面喷金处理后, 采用扫描电子显微镜, 在电压  $5\text{ kV}$  下观察水凝胶的微观结构。

**1.3.3 XRD 表征:**将水凝胶样品进行干燥处理, 用 X 射线衍射仪对其结晶结构进行表征。测试在  $30\text{ kV}$ ,  $10\text{ mA}$  条件下, 以  $4(^{\circ})/\text{min}$  的扫描速度, 在  $5^{\circ}$  到  $40^{\circ}$  的范围内记录衍射图。用 Origin 计算得到衍射峰面积, 得出结晶度( $K$ ), 公式为

$$K = \frac{I/S}{2B\cos\theta} \quad (1)$$

式中:  $I$ ——衍射峰峰面积;  $S$ ——样品质量;  $B$ ——衍射峰宽度;  $\theta$ ——衍射峰波长。

**1.3.4 含水量测试:**将边长  $1\text{ cm}$  的水凝胶称量, 记录初始质量为  $m_0$ , 将其放入  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥至恒量, 质量记为  $m_1$ 。含水量( $H$ )的计算公式为

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (2)$$

**1.3.5 透光率测试:**采用紫外-可见分光光度计对水

凝胶的透光率进行测试。将水凝胶裁成  $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的长方形样品, 测试了样品在  $200\sim 800\text{ nm}$  的透光率曲线, 并记录在  $550\text{ nm}$  处透光率。

**1.3.6 拉伸性能测试:**采用小型拉压力试验机对凝胶拉伸性能进行测试。将凝胶裁成  $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ , 由螺旋测微仪测得凝胶厚度。夹具之间的距离设置为  $20\text{ mm}$ , 拉伸速度为  $100\text{ mm}/\text{min}$ 。记录水凝胶的应力与应变, 绘制应力与应变曲线。每组样品测试 3 次, 取平均值进行分析与讨论。

**1.3.7 可降解性分析:**称取  $0.01\text{ g}$  溶菌酶于  $50\text{ mL}$  烧杯中, 移液枪取  $40\text{ mL}$  PBS 缓冲液 ( $\text{pH}=7.4$ ) 配制成包含  $5000\text{ U}/\text{mL}$  溶菌酶的 PBS 溶液。裁取一块水凝胶并在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥至恒量, 质量记为  $m_0$ , 浸泡在此溶液中在室温光照下降解。分别在  $7\text{ d}$ ,  $14\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  时取出样品, 去离子水清洗干净后将样品放在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥至恒量后进行称量, 记为  $m_t$ 。同时, 采用聚乙烯(PE)进行对比。通过测量样品的质量损失来评估水凝胶的生物降解率( $BR$ ), 公式如式(3)

$$BR = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (3)$$



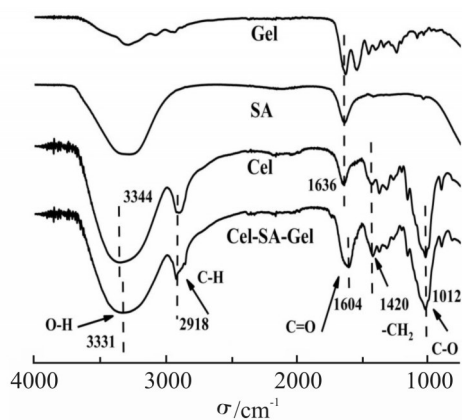


Fig. 2 FT-IR spectra of hydrogels

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR分析

首先,对制备的水凝胶结构进行探究。为了分析纤维素溶解再生过程中氢键的变化,对水凝胶进行红外光谱分析,结果如图2所示。 $C_4-S_6-G_4$ 水凝胶中 $3331\text{ cm}^{-1}$ 吸收带归属于O—H伸缩振动, $2918\text{ cm}^{-1}$ 吸收带归属于C—H伸缩振动, $1636\text{ cm}^{-1}$ 吸收带归属于海藻酸钠—COOH的对称伸缩振动以及明胶的酰胺羰基伸缩振动, $1420\text{ cm}^{-1}$ 吸收带归属于纤维素晶体II构型的一 $\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>, $1012\text{ cm}^{-1}$ 吸收带归属于C—O伸缩振动。 $C_4-S_6-G_4$ 水凝胶中 $3331$

$\text{cm}^{-1}$ 吸收峰相比于再生纤维素向低波数方向偏移,说明形成了氢键<sup>[11]</sup>。 $1618\text{ cm}^{-1}$ 峰由于三组分共同叠加导致峰发生明显变宽并且向低波数偏移,证明 $C_4-S_6-G_4$ 水凝胶组分相容性良好。

### 2.2 SEM表征

为了进一步探究纤维素含量对其结构的影响,选取纤维素质量分数为3%,4%和8%的水凝胶,采用SEM对水凝胶的表面及截面进行观察,图3所示分别为纤维素质量分数3%(a, d),4%(b, e)和8%(c, f)的表面和截面SEM图。可以看出,制得的水凝胶表面均呈致密无孔结构,说明其结构都比较均匀。其截面呈明显的层状交联结构,并且相比于低纤维素含量,8%纤维素水凝胶的层状结构变得更为均匀致密,从而能够提高纤维素水凝胶的力学性能和透明性<sup>[20]</sup>。

### 2.3 XRD表征

为了进一步表征纤维素结构及纤维素含量对其结晶度的影响,对纤维素质量分数3%,4%和8%的水凝胶进行了XRD分析,结果如图4所示。可以看出,水凝胶在 $2\theta=20.8^\circ$ 时有明显衍射峰,来源于纤维素II的(110)晶面<sup>[21]</sup>,表明纤维素结构为纤维素II。其结晶度分别为33.01%,35.31%和39.25%。结晶度随着纤维素含量增加而增加,同时,结晶度的大小能够

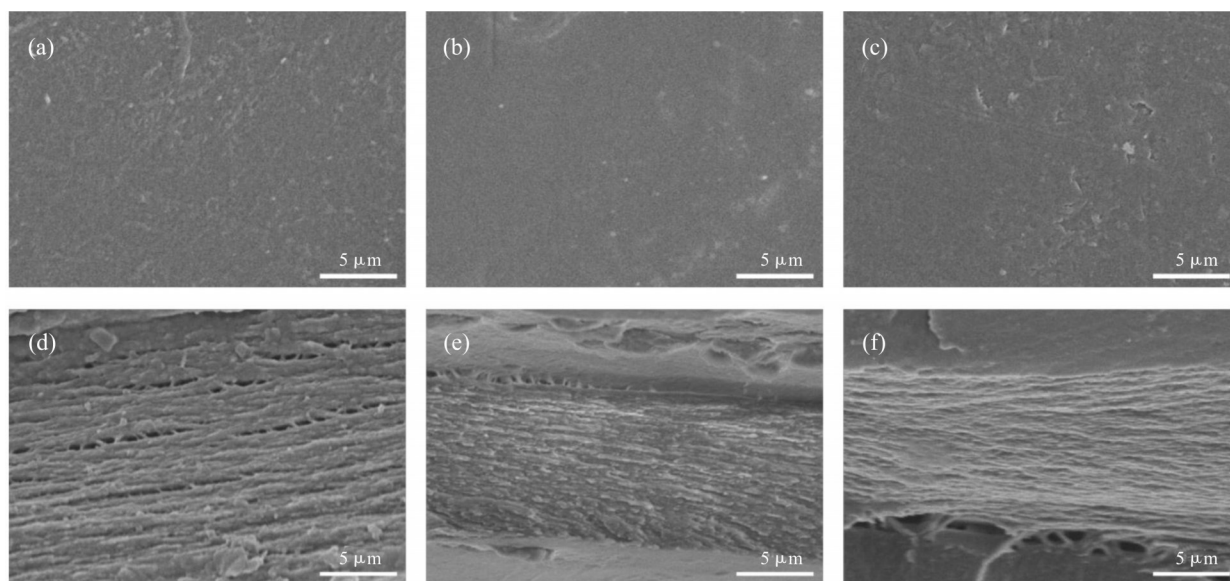


Fig. 3 SEM images of surface for (a)  $C_3-S_6-G_4$ , (b)  $C_4-S_6-G_4$ , (c)  $C_8-S_6-G_4$  and cross-section for (d)  $C_3-S_6-G_4$ , (e)  $C_4-S_6-G_4$ , (f)  $C_8-S_6-G_4$  hydrogels

影响材料的力学性能,结晶度越高,材料的力学性能越好。

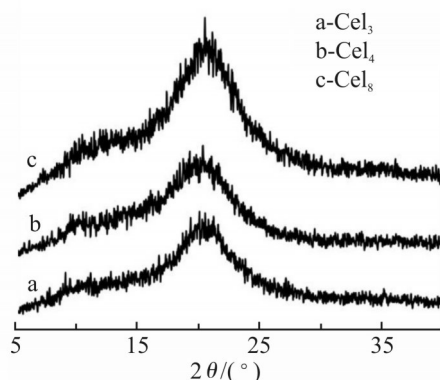


Fig. 4 XRD patterns of hydrogels with different cellulose contents

#### 2.4 含水量与透光率分析

本文进一步对所得水凝胶的结构对其性能的影响进行了探究。由于水凝胶的透明性是影响水凝胶应用范围的重要因素,因此,对水凝胶在可见光范围内的透光率进行了测试,结果如 Fig.5(a~c)所示。从图中可以看出,材料在可见光波长范围内具有良好的透光率。为了进一步研究水凝胶组成对其透明度的影响,分别探究了纤维素含量以及不同比例海藻酸钠与明胶凝固浴对水凝胶的含水量及透光率的影响,结果如 Fig.5(d, e)所示。可以得出所有水凝胶的

透明度都能达到85%以上。在海藻酸钠与明胶质量比固定为6:4的情况下,随着纤维素含量的增加,含水量逐渐减少,同时透光率上升。在纤维素质量分数为8%时,透光率高达94.83%。这可能是由于纤维素含量的增加导致水凝胶的内部孔结构收缩,含水量减少,形成均匀致密的网络结构减少了光散射使得透光率上升<sup>[20]</sup>。由于纤维素含量低时更易溶解于离子液体中,选用纤维素质量分数为4%时,比较不同比例海藻酸钠与明胶对水凝胶含水量与透光率的影响。结果表明,水凝胶的含水量随着凝胶中明胶含量的降低而降低。海藻酸钠与明胶质量比为6:4时能够发生聚电解质交联并且通过分子间作用力、氢键及离子键等作用相互穿插,透光率相比其他比例较大<sup>[16,17]</sup>,能够达到90.46%。同时,还研究了 $\text{Ca}^{2+}$ 交联对水凝胶透光率的影响,结果如 Fig.5(f)所示,图中样品(a)为纤维素质量分数为4%的纯再生纤维素水凝胶;(b)为海藻酸钠与明胶质量比为6:4时,采用 $\text{Ca}^{2+}$ 交联得到的水凝胶;(c)为未采用 $\text{Ca}^{2+}$ 交联的水凝胶。结果表明,由于海藻酸钠/明胶溶液的加入,水凝胶的含水量相比于纯再生纤维素有较大的提升,从而导致透光率的下降。采用 $\text{Ca}^{2+}$ 交联后,由于交联密度增加,水凝胶的含水量大幅度下降。

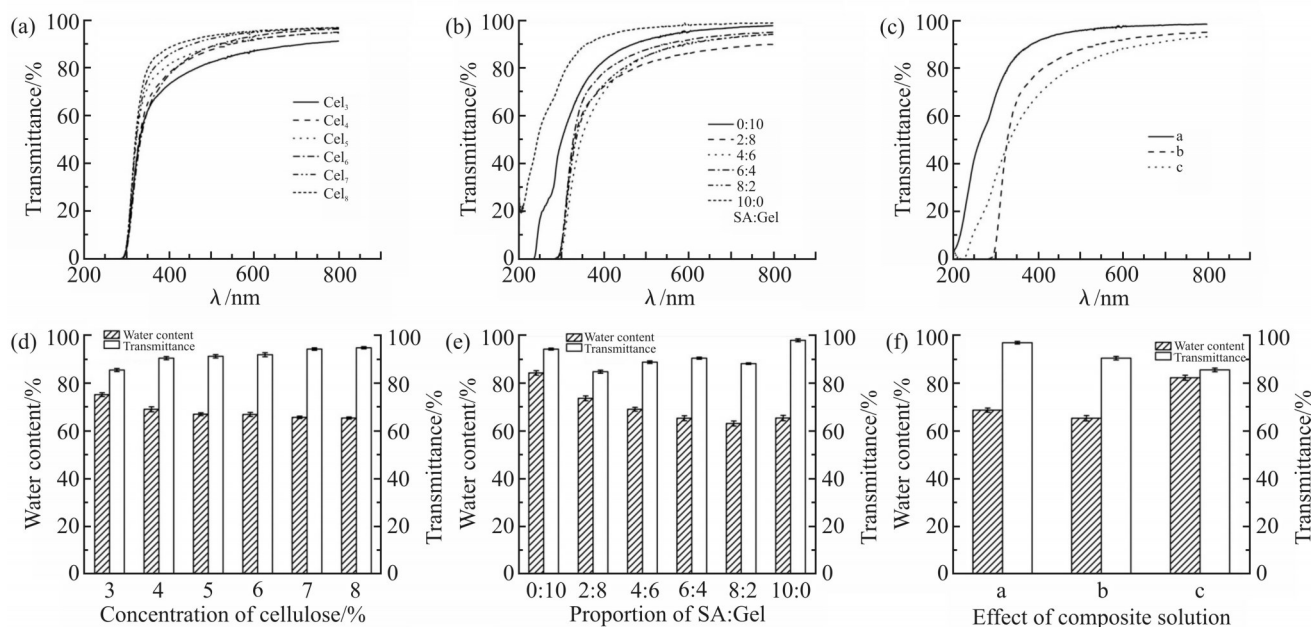


Fig. 5 Transmittance of hydrogels with (a) different cellulose content, (b) different proportions of SA and gel and (c) different compositions; water content and light transmittance of hydrogels with (d) different cellulose content, (e) different proportions of SA and gel and (f) different compositions

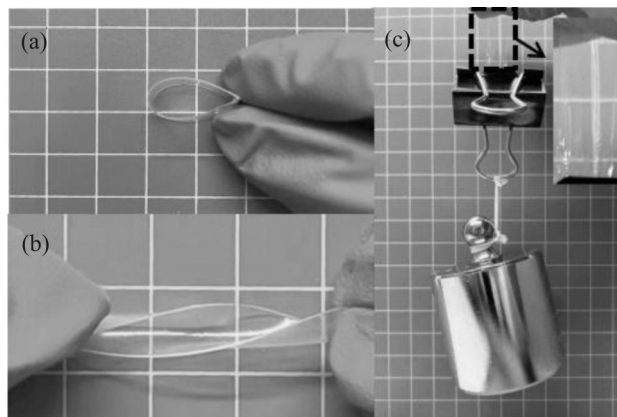


Fig. 6 Schematic diagram of mechanical properties

## 2.5 力学性能分析

力学性能对于水凝胶的应用有着重要的影响,本文所制备的水凝胶材料具有良好的力学性能。如图6所示, C<sub>4</sub>-S<sub>6</sub>-G<sub>4</sub>水凝胶能够弯曲及扭转变形,宽度为10 mm的水凝胶可以拉起500 g砝码,显示出优异的强度和韧性。为了定量地分析水凝胶的结构对其力学性能的影响,使用万能材料试验机研究了纤维素浓度与明胶/海藻酸钠比例对水凝胶力学性能的影响。如图7(a, b)所示,海藻酸钠与明胶质量比为6:4时,水凝胶断裂伸长率随着纤维素含量的增加而减小,而应力和弹性模量随着纤维素含量增加而增加。在纤维素质量分数为3%时,断裂伸长率最大,为38.026%。在高的纤维素质量分数(超过5%)时,相对于低的纤维素含量,水凝胶的应变及应力的增加不再明显,当纤维素质量分数为8%时,最大应力和弹性模量分别可以达到2.933 MPa和19.98 MPa。相比于彭华峰制备的高强度纤维素/聚乙烯醇(PVA)水凝胶<sup>[9]</sup>,最大应力能达到后者的2倍以上,后者仅为1.3 MPa。可能是因为纤维素同时与纤维素及海藻酸钠和明胶形成氢键,而氢键可作为复合水凝胶中的交联点,在低的纤维素含量时,新增加的纤维素主要与海藻酸钠和明胶分子链形成分子内和分子间作用力。当纤维素的含量增加到一定的比例后,主要形成纤维素分子内和分子间作用力,取代了

原有的纤维素和海藻酸钠与明胶分子间的作用力<sup>[9]</sup>。 Fig.7(c)示出了纤维素质量分数4%时,海藻酸钠与明胶不同比例对水凝胶强度的影响。 Fig.7(d)所示为水凝胶的断裂伸长率和弹性模量,当海藻酸钠/明胶质量比大于4:6时,可能由于液体黏度的增大导致弹性模量变化不大。质量比为6:4时的力学性能最好,应力和断裂伸长率能分别达到2.349 MPa和26.707%。应力结果几乎是Wang等制备的高力学强度海藻酸钠/明胶水凝胶的5倍<sup>[8]</sup>,后者仅为0.5 MPa。可能是因为这一质量比时,明胶与海藻酸钠发生聚电解质交联并且通过分子间作用力、氢键及离子键等作用相互穿插,彼此分子间有较强的作用力,产生了协同效应,提高了两者间的相容性<sup>[16,17]</sup>。 Fig.7(e, f)示出了凝固浴与交联剂对再生纤维素水凝胶力学性能的影响。图中样品(a)为纤维素质量分数为4%的纯再生纤维素水凝胶;(b)为海藻酸钠与明胶质量比为6:4时,采用Ca<sup>2+</sup>交联得到的水凝胶;(c)为未采用Ca<sup>2+</sup>交联的水凝胶。结果表明,相比于水作为凝固浴制备的再生纤维素,海藻酸钠与明胶复合溶液作为凝固浴提高了水凝胶的含水量,从而使其力学性能有所下降,但是Ca<sup>2+</sup>的交联能够有效改善这一情况,并提高水凝胶的强度。

## 2.6 可降解性分析

可生物降解性是天然高分子材料的一大优势,本文所使用的纤维素、海藻酸钠及明胶均为天然高分子物,能够赋予水凝胶良好的可降解性。为了进一步验证水凝胶的可降解性,采用PE作对比,将样品浸没在含有溶菌酶(5000 U/mL)的PBS溶液(pH=7.4)中,室温光照条件下进行观测。 Tab.1为水凝胶与PE的28 d质量变化及生物降解率(BR)。可以看出,制备的水凝胶第7天质量下降较快,可能是因为表面海藻酸钠/明胶最先降解。水凝胶质量随时间的推移呈现出逐渐下降的趋势,但下降速度较慢,在第28天时,PE生物降解率仅为0.01%,而水凝胶的生物降解率可达26.02%。如图8所示,随着时间推移,水

Tab. 1 Mass change of material over time

	DAY1	DAY7	DAY14	DAY28	BR/%
C <sub>4</sub> -S <sub>6</sub> -G <sub>4</sub>	0.0665 g	0.0539 g	0.0505 g	0.0492 g	26.02
PE	0.0539 g	0.0535 g	0.0536 g	0.0535 g	0.01



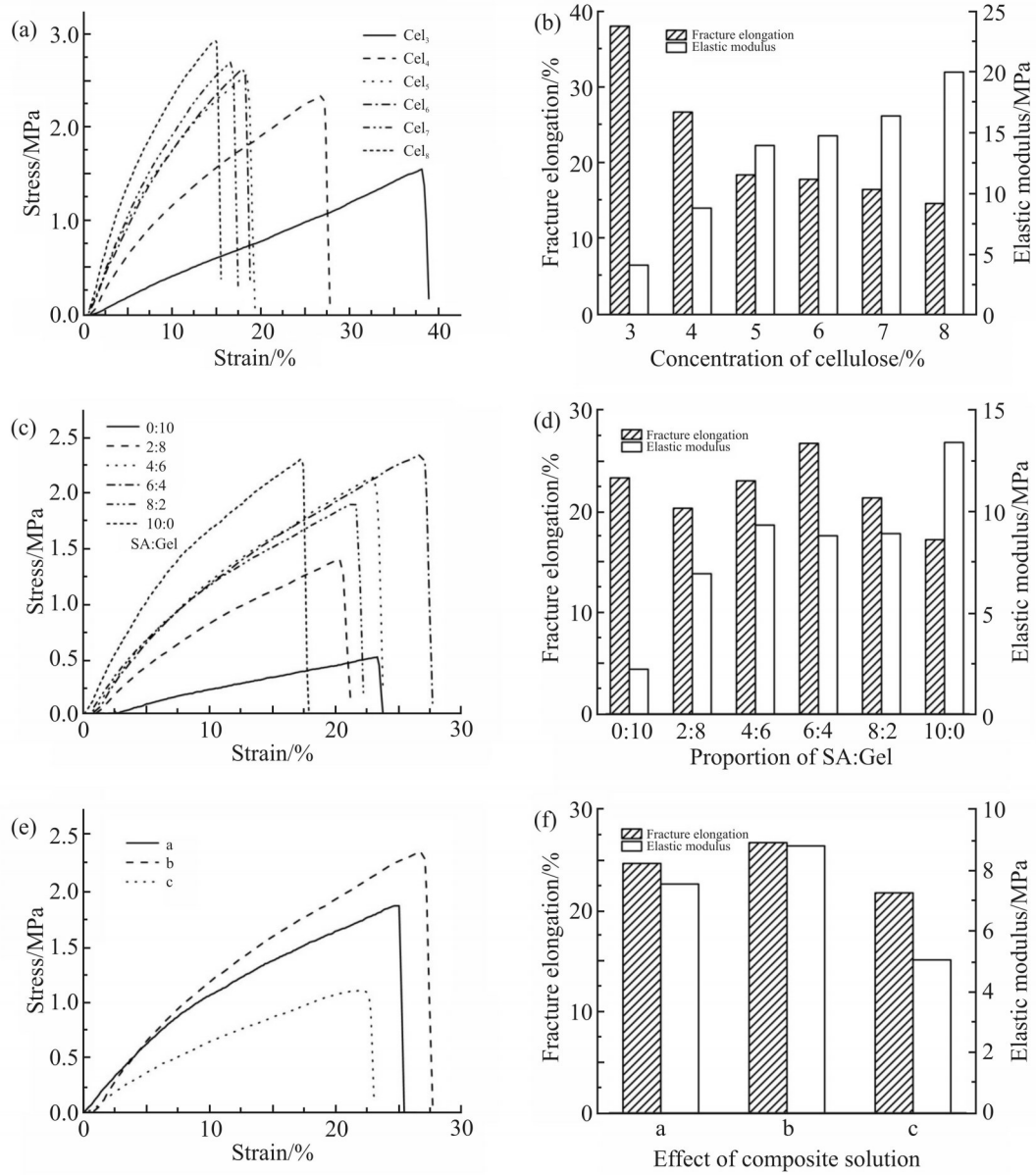


Fig. 7 (a) Stress-strain curves of hydrogels with different cellulose contents; (b) fracture elongation and elastic modulus of hydrogels with different cellulose contents; (c) stress-strain curves of hydrogels with different proportions of SA and gel; (d) fracture elongation and elastic modulus of hydrogels with different proportions of SA and gel; (e) stress-strain curves of hydrogels with different compositions; (f) fracture elongation and elastic modulus of hydrogels with different compositions

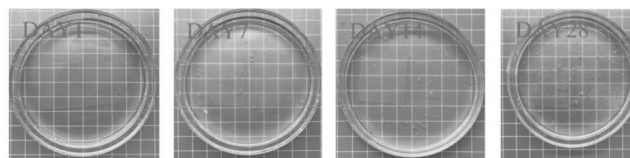


Fig. 8 Schematic diagram of material degradation

凝胶不断有白色物质析出,而PE没有发生变化。以上结果表明,相比于人工高分子材料,天然高分子制备得到的水凝胶有着良好的可生物降解性,在生物领域有着良好的应用前景。

## 2.7 水凝胶的形成机理

通过对水凝胶的结构及性能表征,推测出水凝胶可能的形成机理。纤维素分子间与分子内存在的大量氢键使其难以溶解在一般的溶剂中<sup>[5]</sup>。离子液体中带正电基团与纤维素羟基的氧原子以及离子液体的带负电基团和羟基氢原子之间的相互作用可以破坏纤维素分子链间的氢键。离子液体的阴离子附着在纤维素分子束边缘的羟基上,产生带负电荷的复合物,随后在分子束之间插入阳离子,从而促进纤维素分子的分离,导致溶解<sup>[22]</sup>。由于2%纤维素溶液无法很好地形成凝胶,当纤维素质量分数大于8%时,纤维素变得难以溶解。所以本文中纤维素在离子液体中的浓度为3%~8%。将纤维素的离子液体溶液放入-18℃冰箱中,离子液体逐渐凝固,其中纤维素分子链运动速度降低,容易形成氢键,使得溶液逐渐转变为纤维素的离子液体凝胶<sup>[19]</sup>。这种凝胶的强度较差,稍加外力作用就会发生破碎。为了得到具有较好力学性能的纤维素基水凝胶,同时保证水凝胶的可降解性与使用安全性,本文采用海藻酸钠与明胶的混合溶液作为凝固浴置换纤维素离子液体凝胶中的离子液体。明胶与海藻酸钠分子链中存在大量的氨基、羧基等功能基团,可以通过静电吸引形成网络结构。通过海藻酸钠/明胶复合溶液的浸泡,把离子液体置换出来的同时,纤维素分子的羟基形成氢键作用,从而凝固成型。纤维素和海藻酸盐都属于多糖,它们相似的化学结构为水凝胶材料提供良好的相容性。最后,进一步通过浸泡CaCl<sub>2</sub>处理,Ca<sup>2+</sup>离子被用来交联海藻酸盐分子中的G单元,形成蛋盒结构<sup>[23]</sup>,进一步提高了水凝胶的力学性能。

## 3 结论

本文使用离子液体溶解纤维素,进而通过海藻酸钠/明胶复合溶液作为凝固浴再生纤维素的方法制备了一种新型的纤维素/海藻酸钠/明胶复合水凝胶材料。水凝胶内部聚合之间的氢键作用以及钙离子对海藻酸钠的交联赋予水凝胶优异的力学性能。

实验结果表明,当纤维素质量分数为4%,海藻酸钠与纤维素质量比为6:4时,制备的水凝胶具有最优的力学性能(最大应力为2.349 MPa,断裂伸长率为26.707%,弹性模量为8.795 MPa)。同时,制备的水凝胶具有良好的透明度,透光率最高可达94.83%。由于水凝胶均采用天然高分子制备,因而拥有良好的可降解性,28 d的生物降解率可达26.02%。本文的研究结果为高强度可降解水凝胶材料的制备提出了一种新的思路,在食品包装、生物医药等领域有潜在应用前景。

## 参考文献:

- [1] 陈然,陈益鸣,王昭田,等. 聚乙烯醇/碳点形状记忆发光水凝胶的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(10):125-129.  
Chen R, Chen Y M, Wang Z T, *et al.* Photoluminescence and shape memory of poly (vinyl alcohol) /carbon dots hybrid hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(10):125-129.
- [2] Peng Q, Chen J, Wang T, *et al.* Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics[J]. INFOMAT, 2020, 2:843-865.
- [3] Lei Z Y, Wang Q K, Sun S T, *et al.* A bioinspired mineral hydrogel as a self-healable, mechanically adaptable ionic skin for highly sensitive pressure sensing[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1700321.
- [4] Wu R L, Wang X L, Li F, *et al.* Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 2569-2574.
- [5] 李状,石锦志,廖兵,等. 纤维素/LiCl/DMAc溶液体系的研究与应用[J]. 高分子通报, 2010(10):53-59.  
Li Z, Shi J Z, Liao B, *et al.* Research and application on cellulose/LiCl/DMAc solution system[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010 (10): 53-59.
- [6] Isobe N, Noguchi K, Nishiyama Y, *et al.* Role of urea in alkaline dissolution of cellulose[J]. Cellulose, 2013, 20: 97-103.
- [7] Peng H, Dai G, Wang S, *et al.* The evolution behavior and dissolution mechanism of cellulose in aqueous solvent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 241:959-966.
- [8] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, *et al.* Dissolution of



- cellulose with ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 4974-4975.
- [9] Zhang H, Wu J, Zhang J, *et al.* 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8272-8277.
- [10] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2015(1): 49-56.
- Bao W Y, Xu C, Song F, *et al.* Preparation and properties of cellulose/chitosan transparent films[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(1): 49-56.
- [11] Wu R L, Wang X L, Li F, *et al.* Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 2569-2574.
- [12] Wang J, Wei L, Ma Y, *et al.* Collagen/cellulose hydrogel beads reconstituted from ionic liquid solution for Cu (II) adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98: 736-743.
- [13] Puscaselu R G, Lobiuc A, Dimian M, *et al.* Alginate: from food industry to biomedical applications and management of metabolic disorders[J]. *Polymers*, 2020, 12: 2417.
- [14] Meng Y H, Chang L W, Tong X, *et al.* Modification and preparation of four natural hydrogels and their application in biopharmaceutical delivery[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80: 7101-7144.
- [15] Lu Y N, Luo Q J, Chu Y C, *et al.* Application of gelatin in food packaging: a review[J]. *Polymers*, 2022, 14: 436.
- [16] 刘云, 张传杰, 赵瑾朝, 等. 明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4): 997-1006.
- Liu Y, Zhang C J, Zhao J C, *et al.* Preparation and properties of gelatin/sodium alginate (cross-linked with genipin) interpenetrating polymeric network films[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2015, 32(4): 997-1006.
- [17] 范旭, 朱迎澳, 朱嘉敏, 等. 明胶改善海藻酸钠水凝胶膜的物理性能研究[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(15): 108-115.
- Fan X, Zhu Y A, Zhu J M, *et al.* Gelatin improves the physical properties of sodium alginate hydrogel films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(15): 108-115.
- [18] Wang L N, Zhang H J, Liu X Q, *et al.* A physically cross-linked sodium alginate-gelatin hydrogel with high mechanical strength [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3: 3197-3205.
- [19] 彭华峰. 纤维素的非衍生溶解及新型纤维素基水凝胶的制备 [D]. 上海: 东华大学, 2018.
- Peng H F. Non-derivative dissolving of cellulose and preparations of novel cellulose based hydrogel[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [20] 汪东, 袁红梅, 程雨桐, 等. 含水量对再生纤维素膜结构与分离性能的影响[J]. *中国造纸学报*, 2020, 35(2): 29-35.
- Wang D, Yuan H M, Cheng Y T, *et al.* Effect of water content on the structure and separation performance of regenerated cellulose membrane[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2020, 35(2): 29-35.
- [21] Reddy K O, Maheswari C U, Dhlamini M S, *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose films using borassus fruit fibers and an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 160: 203-211.
- [22] Tu H, Zhu M X, Duan B, *et al.* Recent progress in high-strength and robust regenerated cellulose materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2000682.
- [23] Yue S, Chao Y L, Yong Z W, *et al.* Hybrid cellulose nanocrystal/alginate/gelatin scaffold with improved mechanical properties and guided wound healing[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 22966-22979.

## Preparation and Properties of Cellulose/Sodium Alginate/Gelatin Composite Hydrogel

Feihao Wang, Bo Xu, Ping Wang, Qiang Wang

*(School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)*

**ABSTRACT:** As a natural polymer material with abundant sources, cellulose has good biocompatibility and degradability, but its application was limited due to its difficulty in dissolution. In this paper, the ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazole chloride (AmimCl) was used to dissolve cellulose (Cel). The mixed aqueous solution of sodium alginate (SA) and gelatin (Gel) was used as coagulation bath to regenerate cellulose. Then, a transparent, high-strength composite hydrogel was prepared by soaking in calcium chloride solution for crosslinking sodium alginate. The effects of cellulose concentration (3%, 4%, 5%, 6%, 7% and 8%) and different sodium alginate/gelatin mass ratios (0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2 and 10:0) on the performance of hydrogels were investigated respectively. The physical properties of the hydrogels were characterized by FT-IR, SEM, XRD, UV-Vis and universal material testing machine. The results show that the hydrogen bonding between the components in hydrogel and the ion interaction between sodium alginate and  $\text{Ca}^{2+}$  endow the hydrogels with excellent mechanical properties. Compared with the regenerated cellulose hydrogel prepared with pure water as coagulation bath, the strength is increased by 26.36%. With the increase of cellulose concentration, the crystallinity of the hydrogels and density of the network structure increase, and the mechanical properties of the hydrogels are significantly improved. In addition, the ratio of sodium alginate to gelatin also has a significant impact on the performance of the hydrogels. When the mass ratio of sodium alginate to gelatin is 6:4, the mechanical performance of the hydrogel is best, which can reach 2.349 MPa. The degradability test shows that the hydrogel has good biodegradability, which has a wide range of potential applications.

**Keywords:** cellulose; sodium alginate; gelatin; hydrogel; ionic liquid