



# 引入静电相互作用的 $\text{SiO}_2$ 纳米复合水凝胶制备及其性能研究

余浩<sup>1,2</sup>, 程瑟翰<sup>1</sup>, 隆湘<sup>1</sup>, 傅雅琴<sup>1,2</sup>, 钱晨<sup>1,2</sup>

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312000)

**摘要:** 提升纳米粒子与凝胶高分子网络的结合程度以改善两者之间的异质性, 对于提升纳米复合水凝胶的力学性能极为关键。为此, 在纳米复合水凝胶中引入静电相互作用, 进一步提升复合凝胶的力学性能。首先, 对纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )进行表面改性, 制备聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)接枝的  $\text{PSS-SiO}_2$  纳米粒子; 再将其与聚 N, N, N-三甲基-3-(2-甲基烯丙酰氨基)-1-氯化丙铵(PMPTC)共聚改性的聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶复合, 制备得到  $\text{PSS-SiO}_2/\text{P(AM-co-MPTC)}$  纳米复合水凝胶; 研究  $\text{PSS-SiO}_2/\text{P(AM-co-MPTC)}$  复合水凝胶中  $\text{PSS-SiO}_2$  纳米粒子的  $-\text{SO}_3^-$  与 PMPTC 的  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  间的静电相互作用对其微观形貌、溶胀性能、流变性能和力学性能的影响。结果表明: 通过  $\text{PSS-SiO}_2$  纳米粒子表面聚阴离子与水凝胶网络聚阳离子间形成的静电相互作用,  $\text{SiO}_2$  纳米粒子与水凝胶基体间的结合程度显著增强。与添加纯  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的  $\text{SiO}_2/\text{P(AM-co-MPTC)}$  纳米复合水凝胶相比, 添加  $\text{PSS-SiO}_2$  纳米粒子的  $\text{PSS-SiO}_2/\text{P(AM-co-MPTC)}$  纳米复合水凝胶力学性能提升明显, 最优组分的拉伸模量可达 160.9 kPa、强度为 95.7 kPa、韧性为  $31.1 \text{ kJ/m}^3$ , 分别提高了 176%、297% 和 556%, 并表现出反聚电解质效应的盐响应行为。该研究表明, 纳米粒子与复合凝胶基体之间静电相互作用的引入, 有助于进一步提升复合水凝胶的力学性能, 同时赋予其类似反聚电解质效应的盐响应行为。该设计策略对开发高性能纳米复合水凝胶具有一定的参考价值。

**关键词:** 纳米复合水凝胶; 纳米二氧化硅; 表面改性; 静电相互作用; 力学性能

**中图分类号:** O648.17

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2024)11-0764-13

**引文格式:** 余浩, 程瑟翰, 隆湘, 等. 引入静电相互作用的  $\text{SiO}_2$  纳米复合水凝胶制备及其性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(6): 764-776.

**Reference Format:** YU Hao, CHENG Sehan, LONG Xiang, et al. A study on the preparation and performance of  $\text{SiO}_2$  nanocomposite hydrogels with electrostatic interactions[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(6): 764-776.

## A study on the preparation and performance of $\text{SiO}_2$ nanocomposite hydrogels with electrostatic interactions

YU Hao<sup>1,2</sup>, CHENG Sehan<sup>1</sup>, LONG Xiang<sup>1</sup>, FU Yaqin<sup>1,2</sup>, QIAN Chen<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology (Jianhu Laboratory), Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** Enhancing the degree of binding of nanoparticles to the gel polymer network in order to improve the heterogeneity between them is extremely critical for improving the mechanical properties of nanocomposite hydrogels. To this end, electrostatic interactions were introduced into the nanocomposite hydrogels to further enhance the mechanical properties of the composite hydrogels. Firstly, the surface modification of silica ( $\text{SiO}_2$ ) nanoparticles was performed to prepare poly(sodium *p*-styrene sulfonate)

收稿日期: 2024-03-05 网络出版日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103150); 浙江省自然科学基金项目(LQ22E030012)

作者简介: 余浩(1998—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学等方面的研究。

通信作者: 钱晨, E-mail: qian@zstu.edu.cn

(PSS)-grafted PSS-SiO<sub>2</sub> nanoparticles, which were then composited with poly(N, N, N-trimethyl-3-(2-methylallylamino)-1-propylammonium chloride (PMPTC)) copolymerization-modified poly(acrylamido) (PAM) hydrogel to obtain the PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) nanocomposite hydrogels. The effects of electrostatic interactions between  $-\text{SO}_3^-$  of PSS-SiO<sub>2</sub> nanoparticles and  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  of PMPTC in PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) composite hydrogels on their micro-morphology, solubility, rheological and mechanical properties were investigated. The electrostatic interactions between the polyanions on the surface of PSS-SiO<sub>2</sub> nanoparticles and the polycations of the hydrogel network significantly enhanced the bonding degree between the SiO<sub>2</sub> nanoparticles and the hydrogel matrix. Compared with the SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) nanocomposite hydrogel with the addition of pure SiO<sub>2</sub> nanoparticles, the mechanical properties of the PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) nanocomposite hydrogel with the addition of PSS-SiO<sub>2</sub> nanoparticles were significantly improved, and the optimal component had a tensile modulus of up to 160.9 kPa, a strength of 95.7 kPa and a toughness of 31.1 kJ/m<sup>3</sup>, which increased by 176%, 297% and 556%, respectively. The as-fabricated hydrogels also exhibited salt-responsive behavior of anti-polyelectrolyte effects. This study shows that the introduction of electrostatic interactions between nanoparticles and the composite gel matrix helps to further enhance the mechanical properties of the composite hydrogels while endowing them with salt-responsive behaviors similar to the inverse polyelectrolyte effect. The design strategy is informative for the development of high-performance nanocomposite hydrogels.

**Key words:** nanocomposite hydrogels; silica nanoparticles; surface modification; electrostatic interaction; mechanical properties

## 0 引 言

水凝胶因具有含水量高、柔软、生物相容性好等特点,广泛应用于生物传感器<sup>[1]</sup>、药物输送系统<sup>[2]</sup>和组织工程<sup>[3]</sup>等领域。然而,传统的水凝胶材料由链长不均的高分子链随机交联组成,在外力作用下较短的高分子链会形成应力集中,率先发生断裂并引起整体网络的破坏,影响了水凝胶的力学性能<sup>[4]</sup>。因此,水凝胶材料的力学性能不足已成为限制其实际应用的主要问题。

近年来,为提升水凝胶的力学性能,双网络水凝胶<sup>[5-6]</sup>、滑环水凝胶<sup>[7-8]</sup>、四臂聚乙二醇基水凝胶<sup>[9-10]</sup>和纳米复合水凝胶<sup>[11-12]</sup>等一系列强韧型水凝胶得到广泛研究。其中,纳米复合水凝胶自 2002 年被 Haraguchi 等<sup>[13]</sup>首次报道后,因其制备方法简单、性能提升显著等优点而得到进一步发展。

在纳米复合水凝胶中,纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)<sup>[14]</sup>、氧化石墨烯<sup>[15]</sup>和蒙脱石<sup>[16]</sup>等纳米填料可作为多功能交联剂,提高水凝胶的网络交联密度,增强复合水凝胶的力学性能。其中, SiO<sub>2</sub> 纳米粒子因其制备成本低、表面吸附力强、表面能大等优点而被广泛应用于纳米复合水凝胶的合成。但是 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子与水凝胶亲水性高分子网络的结合效果有限,作为填料增强水凝胶力学性能时存在添加量较大、力学性能提升效果有限等问题,影响制得复合水凝胶的综合性能<sup>[17]</sup>。

为了解决上述问题,通过对 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行改性,在其与凝胶基体之间引入可逆相互作用(如氢键<sup>[18]</sup>、离子键<sup>[19]</sup>和疏水结合<sup>[20]</sup>等),可提升纳米粒子与水凝胶基体的结合强度并促进能量耗散,进而提升复合水凝胶的力学性能。静电相互作用是带相反电荷的离子或基团之间因静电吸引而产生的可逆相互作用<sup>[21]</sup>。若在 SiO<sub>2</sub> 纳米填料与水凝胶基体之间引入静电相互作用,有可能改善 SiO<sub>2</sub> 纳米填料与水凝胶亲水性高分子网络的结合效果,从而提升复合水凝胶物理交联密度、增加水凝胶变形过程中的能量耗散,进而提高复合水凝胶的力学性能。

本文对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行改性,在其表面接枝阴离子聚合物聚对苯乙烯磺酸钠(Poly(sodium *p*-styrenesulfonate), PSS),并与含有阳离子聚合物聚 N, N, N-三甲基-3-(2-甲基烯丙酰氨基)-1-氯化丙铵(Poly(N, N, N-trimethyl-3-(2-methylallylamino)-1-propylammonium chloride), PMPTC)的聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)水凝胶基体复合,制备得到 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶。对 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶进行微观形貌、溶胀性能、流变性能和力学性能表征,并在不同盐度下进行溶胀行为与力学性能测试;探讨 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶中静电相互作用的引入对其力学性能提升的影响,及其类似反聚电解质效应的盐响应行为。本文通过在纳米粒子与凝胶基体之间引入静电相互作用制备出

力学性能提升且具有类似反聚电解质效应的盐响应性纳米复合水凝胶,对纳米复合水凝胶的结构设计、力学性能与功能优化具有一定的参考价值,也为盐响应性水凝胶的制备与研发提供参考与借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

四乙氧基硅烷(TEOS)、3-(三甲氧基硅基)丙基甲基丙烯酸酯(MPS)、过硫酸钾(KPS)、丙烯酰胺(AM)、N, N, N-三甲基-3-(2-甲基烯丙酰氨基)-1-氯化丙铵(MPTC)、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)和无水乙醇(EtOH)购自于阿拉丁试剂有限公司,对苯乙烯磺酸钠(NaSS)、过硫酸铵(APS)和N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TEMED)购自于上海麦克林生物化学有限公司,氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )购自于杭州高晶精细化工有限公司,去离子水为实验室自制。所有试剂均以其原始状态使用,未进一步纯化。

### 1.2 纳米粒子的制备

PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备流程如图1(a)所示。参考 Zhou 等<sup>[22]</sup>报道的 Stöber 方法,在 50.0 mL EtOH 中加入 3.9 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  并混合均匀,记为溶液 A;在 20.0 mL EtOH 中加入 5.0 mL TEOS,混合均匀,记为溶液 B;在快速搅拌下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,混合溶液依次在 50 °C 和 25 °C 下分别反应 8 h,得到 SiO<sub>2</sub> 溶胶,洗涤、冷冻干燥后得到 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。向 SiO<sub>2</sub> 溶胶中加入 0.5 mL MPS,在 30 °C 下反应 5 h,得到 MPS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。用无水乙醇和去离子水交替洗涤 MPS-SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒 3 次,离心(11000 r/min, 30 min)后冷冻干燥待用。将 0.2 g MPS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子均匀分散在 100 mL 去离子水中。然后在混合溶液中溶解 1.8 g NaSS 单体和物质的量分数为 1.0% (相当于 NaSS 单体)的 KPS 水溶液,再用 N<sub>2</sub> 吹扫 30 min。在 75 °C 下反应 5 h 后,得到 PSS 接枝 SiO<sub>2</sub> (PSS-SiO<sub>2</sub>) 纳米粒子。PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子用去离子水离心(10000 r/min, 30 min)洗涤 3 次,然后冷冻干燥待用。

### 1.3 纳米复合水凝胶的制备

PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶的制备流程如图1(b)所示。首先,将一定量的 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子分散在 14 mL 去离子水中;然后,在混合溶液中溶解一定量的 AM、MPTC 和 MBAA (AM 和 MPTC 总物质的量浓度为 2.25 mol/L,

MBAA 用量为总物质的量浓度的 2.0%);随后,向混合溶液中加入物质的量分数为 0.1% (相当于总物质的量浓度)的 APS 和 30  $\mu\text{L}$  TEMED;最后,将混合溶液注入由一对玻璃板和硅橡胶隔板组成的模具中,在 25 °C 下反应 5 h,得到 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶。纳米复合水凝胶样品代号为 SSAM<sub>x</sub>,其中  $x$  指 PSS-SiO<sub>2</sub> 占凝胶总质量的质量分数。为了进行比较,还制备了 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶,其总物质的量浓度和制备条件与 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶一致,仅添加未改性的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,样品代号为 SAM<sub>x</sub>。不同纳米复合水凝胶的组分见表 1。

### 1.4 性能表征

使用 Ultra55 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司,激发电压为 3 kV)和 JEM-1400F 型透射电子显微镜(TEM,日本电子公司,激发电压为 12 kV)对纳米粒子和纳米复合水凝胶截面进行微观形貌观察。纳米粒子样品经稀释、冻干和溅射喷金后,分别在 3.0 kV 和 120 kV 的工作电压下通过 SEM 和 TEM 观察形貌。水凝胶样品经溶胀平衡、冻干和溅射喷金后,在 3.0 kV 的工作电压下通过 SEM 观察形貌。

使用 Mastersizer 3000 型纳米粒度分析仪(英国 Malvern 公司)对 SiO<sub>2</sub>、MPS-SiO<sub>2</sub> 和 PSS-SiO<sub>2</sub> 三种纳米粒子进行粒度分布测试。

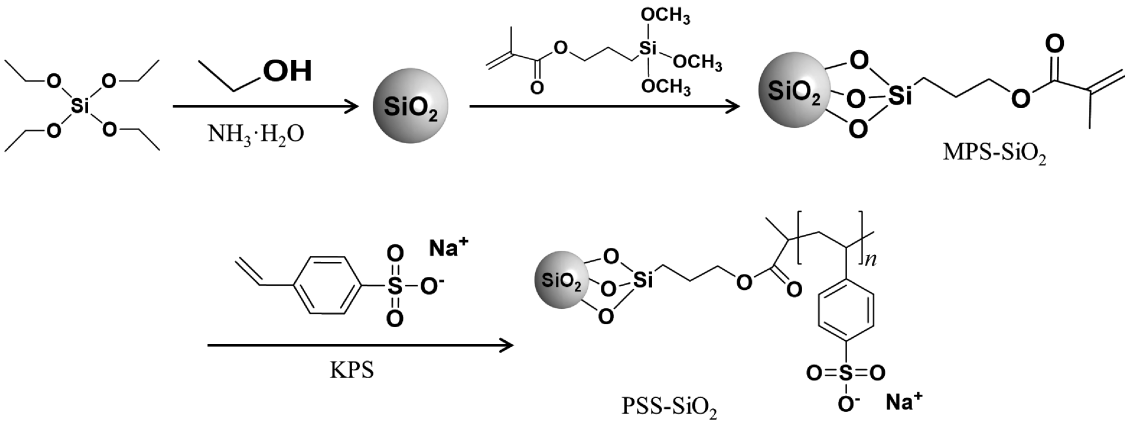
使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific)以溴化钾压片方式对 SiO<sub>2</sub>、MPS-SiO<sub>2</sub> 和 PSS-SiO<sub>2</sub> 三种纳米粒子进行红外透过率测试。

使用 MCR52 型旋转流变仪(奥地利安东帕仪器公司)对纳米复合水凝胶样品进行流变分析。将圆盘状的水凝胶样品(直径 20 mm,厚度 2 mm)固定在流变仪的两个平行板之间,设置剪切振幅为 1%,以 1 rad/s 的固定频率在 0~300 s 内进行时间扫描,测试温度为 25 °C。

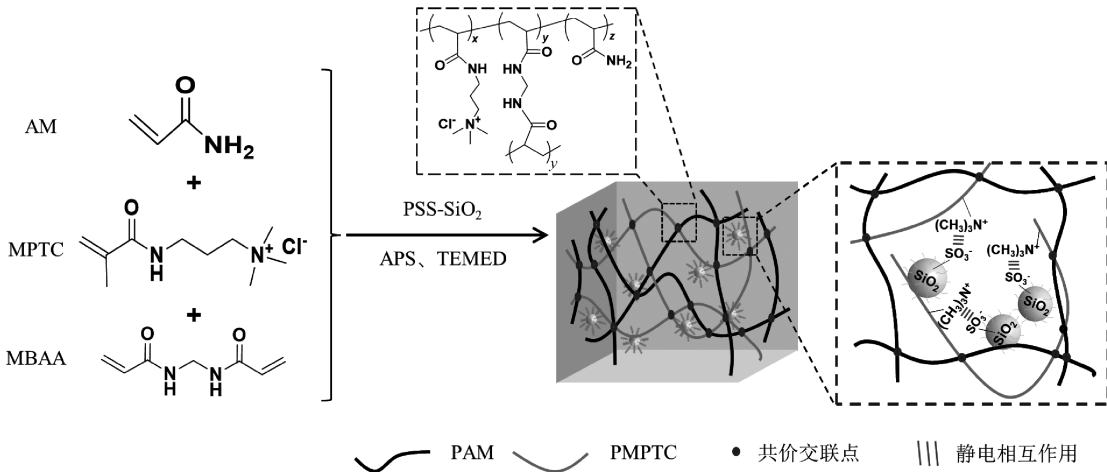
使用 Instron-68TM-30 型电子万能材料试验机(美国英斯特朗公司)对纳米复合水凝胶的力学性能进行表征。测试前将水凝胶样品在去离子水或盐溶液中浸泡达到溶胀平衡,随后裁切成哑铃状,其中测试区域尺寸为 4 mm×20 mm(宽×长),样品厚度在拉伸前测量,以 20 mm/min 的速度进行单轴拉伸测试,得出数据并绘制复合水凝胶的应力-应变曲线。拉伸模量由应力-应变曲线在 0~30% 的线性



应变范围中的斜率确定;拉伸强度选取断裂点的应力值表示;韧性用应力-应变曲线与  $x$  轴间的积分面积计算。所有力学性能数据均为至少 3 个试样测得有效数据的平均值。



(a) PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子制备流程图



(b) PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-*co*-MPTC) 纳米复合水凝胶制备流程图及复合凝胶中静电相互作用机理示意图

图 1 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子和 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-*co*-MPTC) 纳米复合水凝胶的制备流程图及复合凝胶中静电相互作用机理示意图

表 1 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-*co*-MPTC) 纳米复合水凝胶的组分

样品名称	AM 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	MPTC 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	PSS-SiO <sub>2</sub> 质量分数/%	SiO <sub>2</sub> 质量分数/%
SSAM0.5	2.225	0.025	0.5	0
SSAM1.0	2.200	0.050	1.0	0
SSAM1.5	2.175	0.075	1.5	0
SSAM2.0	2.150	0.100	2.0	0
SAM1.0	2.200	0.050	0	1.0
SAM2.0	2.150	0.100	0	2.0

使用 YP1201 N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)测量纳米复合水凝胶在溶胀平衡前后的质量和绝干质量,并计算得到溶胀率(Swelling ratio,SR)和饱和含水量(Saturated water content,SWC)。具体方法如下:记录纳米复合水凝胶溶胀平衡前的质量和在去离子水中达到溶胀平衡后的质量,记为  $m_s$ ;然后将其置于烘箱中烘至绝干,并记绝干质量为  $m_d$ 。所有数值均为至少 5 个有效试样测得有效数据的平均值。纳米复合水凝胶的 SR 和 SWC 根据式(1)——(2)计算:

$$S/\% = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \tag{1}$$

$$W/\% = \frac{m_s - m_d}{m_s} \times 100 \tag{2}$$

其中: $S$  是溶胀率, $W$  是饱和含水量, $m_s$  是达到溶胀平衡时样品的质量,g; $m_d$  是完全干燥后样品的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子的形貌观察

SiO<sub>2</sub>、MPS-SiO<sub>2</sub> 和 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的



SEM和TEM照片如图2所示。从原始 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的SEM图可以看出其呈现均匀的球形,粒径约为60 nm,并且表面较为光滑(见图2(a));TEM图显示出 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子为实心圆球(见图2(b))。经MPS改性的MPS- $\text{SiO}_2$ 与 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的形貌相似,粒径约为70 nm(见图2(c));改性后的MPS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面较为粗糙(见图2(d))。表面接

枝了PSS的PSS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子干燥后呈现圆盘状,粒径相较于 $\text{SiO}_2$ 和MPS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子明显增大,达到约270 nm(见图2(e))。TEM图像清晰地显示出PSS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的复合结构,表明SEM观察到的单个PSS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子是由多个 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子内核包覆PSS后形成(见图2(f)),因此其尺寸远大于 $\text{SiO}_2$ 和MPS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子。

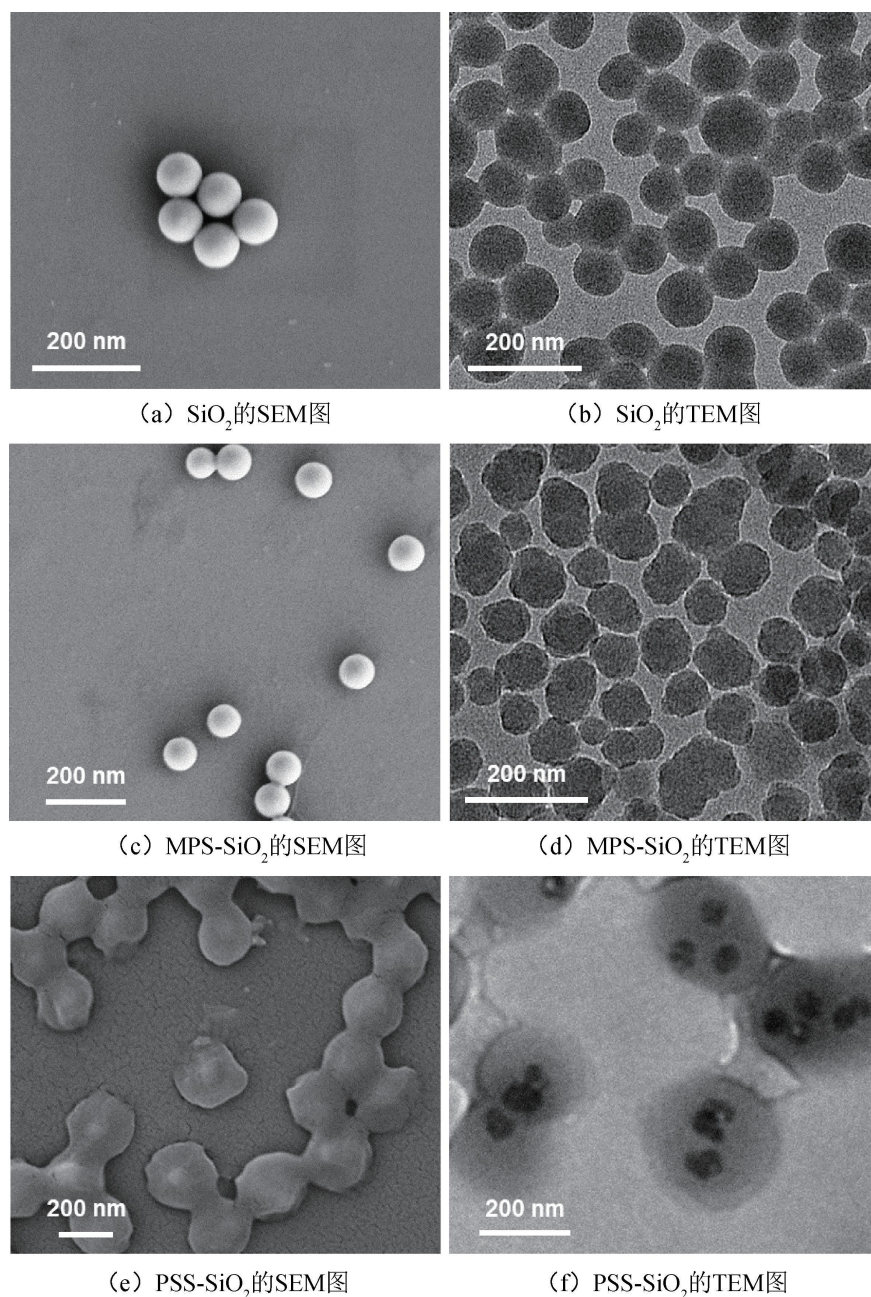


图2 不同纳米粒子的SEM图和TEM图

## 2.2 纳米粒子的粒径分布

通过激光粒度仪测定了不同纳米粒子的粒径分布,结果如图3所示,粒径具体数值见表2。由图3和表2可知: $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的粒径介于32.3~108.0 nm,平均直径为59.1 nm,粒径分布较窄;MPS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子经MPS改性后其平均直径增加到68.7 nm,最小粒径基本不变(32.3 nm),最大粒径达到169.9 nm,粒径分布变宽,这可能是改性后的MPS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面形

成了MPS的交联壳层;多个 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子被PSS共同包裹后粒径显著增大,PSS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子在室温下的粒径介于146.1~420.2 nm,平均直径达到267.2 nm。

## 2.3 纳米粒子的结构分析

采用FTIR分析冻干处理的 $\text{SiO}_2$ 、MPS- $\text{SiO}_2$ 和PSS- $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的化学组成,结果如图4所示。图4表明:在未改性的 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的谱图中,可以观察到Si—O在 $1091\text{ cm}^{-1}$ 和 $471\text{ cm}^{-1}$ 处

的伸缩和弯曲振动吸收峰和 Si—OH( $961\text{ cm}^{-1}$ )和 Si—O—Si( $799\text{ cm}^{-1}$ )的特征峰<sup>[23]</sup>;在 MPS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的谱图中, $1704\text{ cm}^{-1}$  处出现 C=O 的伸缩振动吸收峰,证明 MPS 对 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的成功改性;在 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的谱图中,尽管磺酸基

中 O=S=O 的特征峰( $1182\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[24]</sup>被 Si-O 的伸缩振动特征峰( $1091\text{ cm}^{-1}$ )所掩盖无法准确观察。对比纯 PSS 的红外光谱可知,在  $1610\text{ cm}^{-1}$  和  $1493\text{ cm}^{-1}$  处可观察到苯环的特征峰<sup>[25]</sup>,由此证明 PSS 对 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的成功接枝改性。

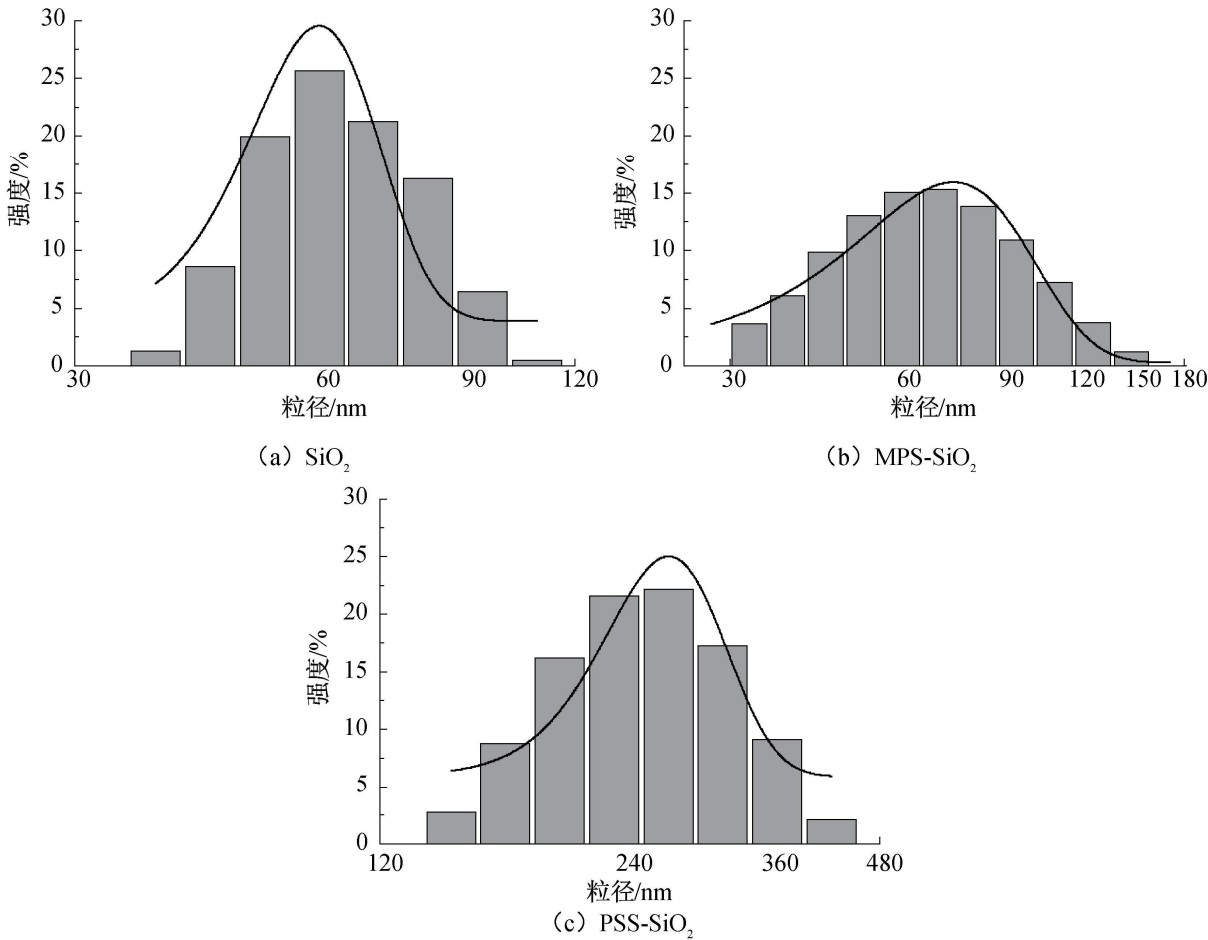


图 3 不同纳米粒子粒径分布图

表 2 不同纳米粒子粒径分布表			
样品	最小粒径/nm	最大粒径/nm	平均粒径/nm
SiO <sub>2</sub>	32.3	108.0	$59.1\pm2.7$
MPS-SiO <sub>2</sub>	32.3	169.9	$68.7\pm1.9$
PSS-SiO <sub>2</sub>	146.1	420.2	$267.2\pm9.5$

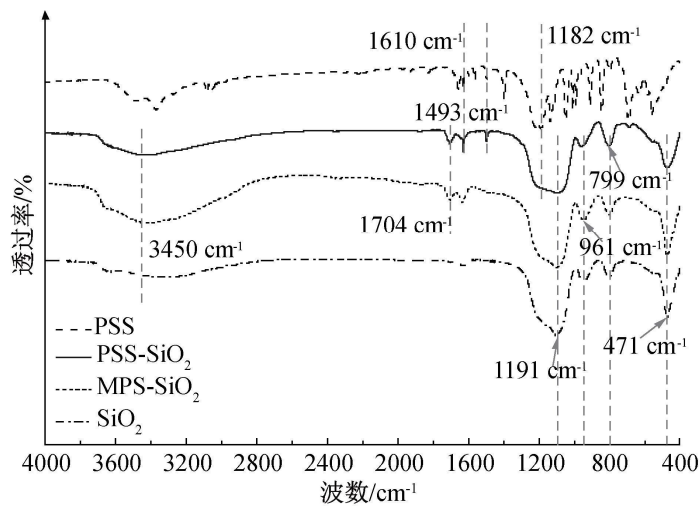


图 4 不同纳米粒子 FTIR 谱图

2.4 纳米复合水凝胶的形貌分析

PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶样品的透明度演示图和截面形貌 SEM 图如图 5 所示。图 5 为 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶的透明度演示图。由图 5(a)—(d) 可知,不同组分 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶均为透明状。随着纳米粒子质量分数增至 2.0%,复合水凝胶因静电相互作用而发生微相分离导致透明度有所下降,但仍具有较好的透明度。相较于常规两性聚电解型复合水凝胶(Polyelectrolyte complex hydrogel)多因发生相分离而呈现白色不透明状<sup>[26]</sup>,PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶中的静电相互作用仅存在于纳米填料与水凝胶基体之间,不影响凝胶基体的整体结构与性质,故仍具有较高的透明度。不同组分 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶截面 SEM 图(图 6(a)—(d))中均含有交联度较高



和较低的区域,其中交联度较高的区域可能是 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子在冻干后的形貌,并且与 P(AM-co-MPTC)基体网络结构相互交杂排布。同时这两种网络结构间无明显间隙,表明两者结合程度较好。此外,随着 PSS-SiO<sub>2</sub> 加入量的增多,复合凝胶中交联紧密的小孔区域的占比增大。

图 5(e)–(f)为 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的透明度演示图。由于添加的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子与凝胶基体的间不存在静电相互作用,在溶胀后不会发生相分离,所以表现出更高的透明度,并且其截面形貌 SEM 图仅显示出大孔径结构(图 6(e)–(f))。



图 5 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶透明度演示图

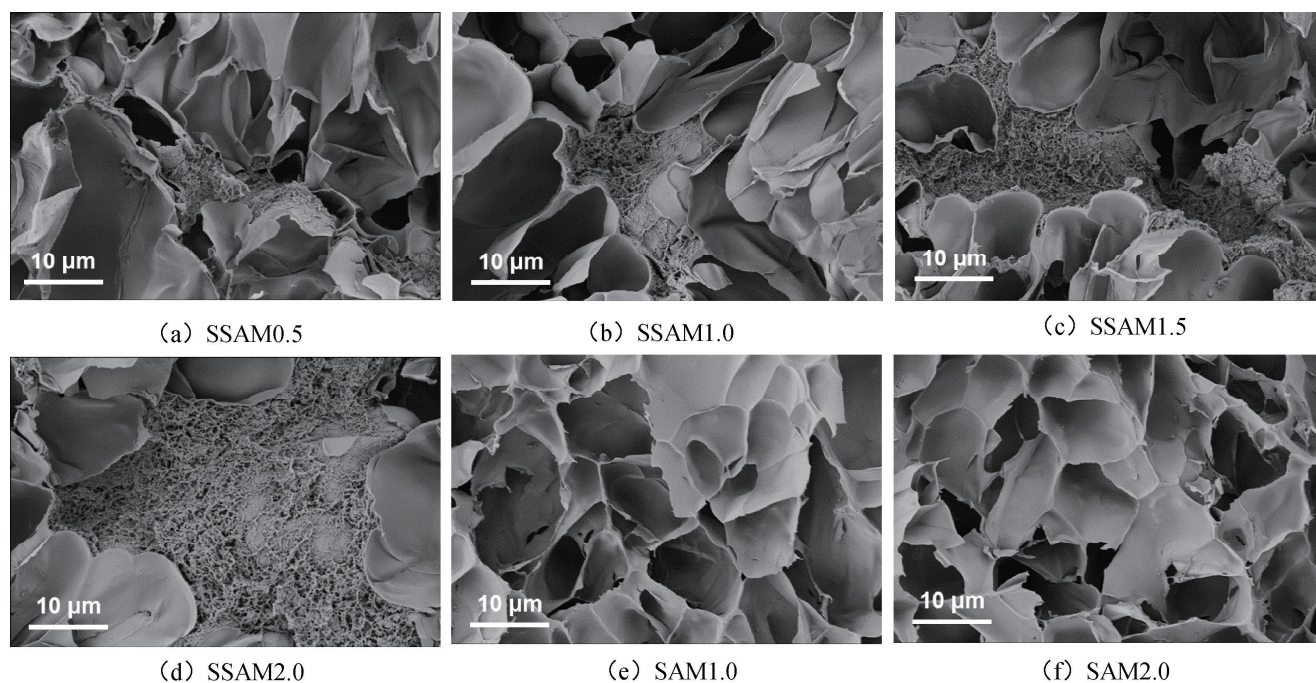


图 6 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶截面形貌 SEM 图

## 2.5 纳米复合水凝胶的溶胀性能

PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶在溶胀平衡前后的 SR 和 SWC 如图 7(a)–(b)所示。由图可知, SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的 SR 和 SWC 在平衡溶胀后有所提升,这是由于 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-

MPTC)纳米复合水凝胶中 PMPTC 分子链带正电荷,根据吉布斯-唐南效应,水凝胶样品溶胀平衡过程中吸水溶胀。与之相反, PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶在达到溶胀平衡后的 SR 和 SWC 相较于原始状态均降低,溶胀能力下降。这是因为在溶胀平衡过程中,凝胶内部 PSS-SiO<sub>2</sub>



纳米粒子的一SO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 PMPTC 的一N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的抗衡离子(Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>)被逐步除去,两者之间静电相互作用的受干扰程度下降<sup>[27]</sup>,复合水凝胶进一步交联收缩,形成更加致密的交联网络,故其溶胀程度降低。图 8(a)—(d)分别为 SSAM2.0 和 SAM2.0 溶胀平衡前后实物图。从图中可以看出,在去离子

水中溶胀平衡后,SSAM2.0 的尺寸略有缩小,SAM2.0 的尺寸略有增大。此外,纳米复合水凝胶的网络交联密度与 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子添加量呈正相关,故 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的 SR 和 SWC 随纳米粒子的添加量的增大而逐渐降低。

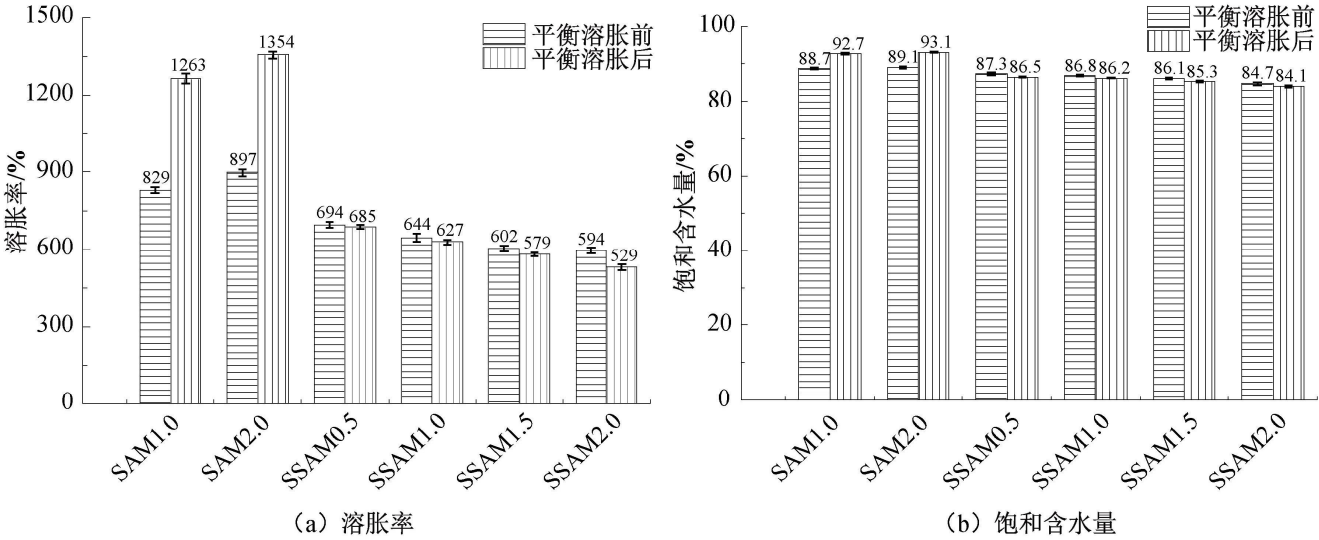


图 7 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的溶胀率和饱和含水量

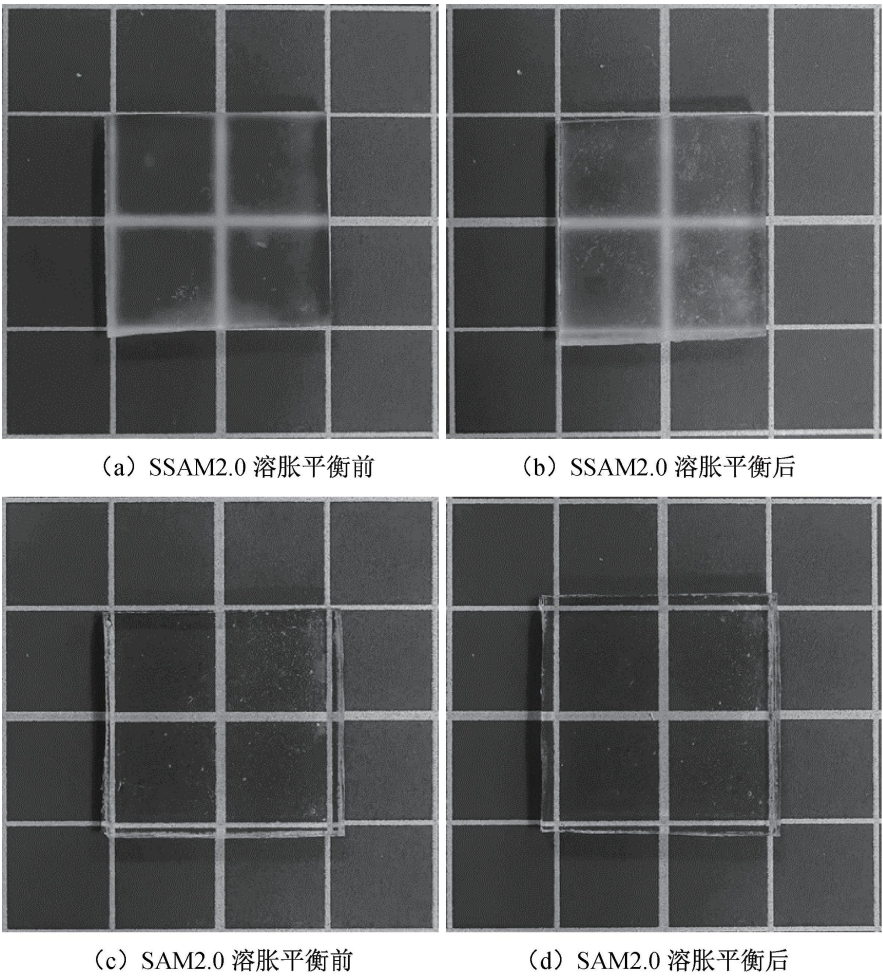


图 8 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶溶胀平衡前后实物图

2.6 纳米复合水凝胶的流变性能

PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的流变特性如图 9 所

示。图 9 显示:与添加相同质量分数的纯 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶相比,PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的

储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ )明显增大, $G'$ 由7528 Pa(SAM2.0)增加至55671 Pa(SSAM2.0), $G''$ 由1050 Pa(SAM2.0)增加至2247 Pa(SSAM2.0)。这是由于 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面接枝的 PSS 与水凝胶基体中 PMPTC 之间产生静电相互作用,提升了复合

凝胶的网络交联密度,有效增强了复合水凝胶网络,故 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的  $G'$  和  $G''$  提升明显。PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶网络密度随 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子添加量的增大而增大,故其  $G'$  和  $G''$  均逐步提升。

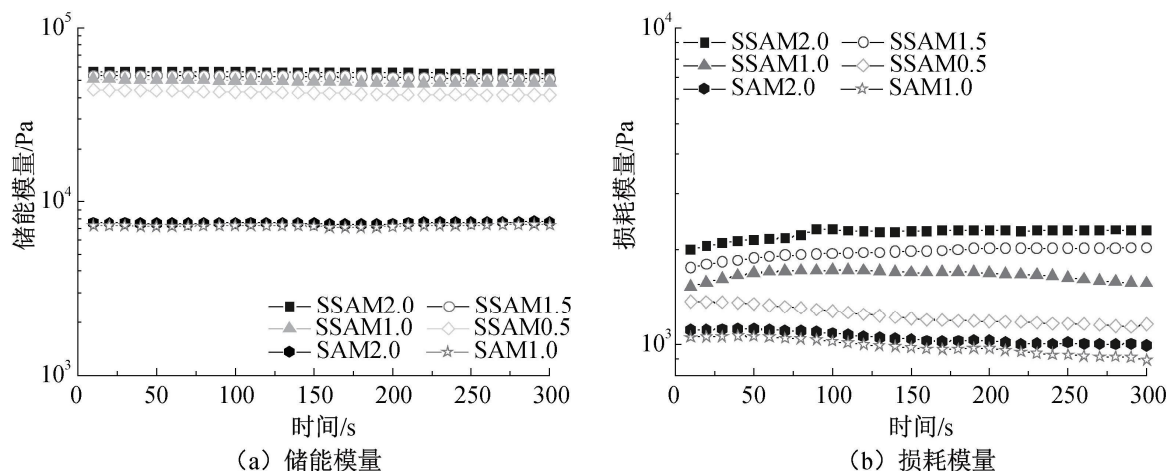


图9 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的流变性能曲线

为了进一步确定 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC) 纳米复合水凝胶中纳米粒子与水凝胶基体间的静电相互作用对复合水凝胶性能的影响,对溶胀平衡前后的复合水凝胶样品分别进行了流变测试。SAM2.0 与 SAM2.0 水凝胶在不同状态下的  $G'$  和  $G''$  如图 10 所示。图 10 显示:PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶溶胀平衡后(SSAM2.0)的  $G'$  和  $G''$  相较于溶胀平衡前原始凝胶样品(SSAM2.0')均有所提升, $G'$ 由45534 Pa 增加至55671 Pa, $G''$ 由435 Pa 增加至2247 Pa,这是因为在溶胀平衡过程中,Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的去除促进了复合凝胶中 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 PMPTC 中

的-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>间的静电相互作用,复合水凝胶进一步交联收缩形成更加致密的交联网络<sup>[28]</sup>,故其  $G'$  和  $G''$  提升;达到溶胀平衡后的 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶(SAM2.0)相较于原始样品(SAM2.0'), $G'$ 却由18450 Pa 下降至7260 Pa, $G''$ 由984 Pa 下降至165 Pa,这是由于 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶中 PMPTC 分子链带有正电荷,在溶胀过程中易使凝胶发生吸水溶胀,导致凝胶网络的体积分数下降,故复合凝胶的  $G'$  和  $G''$  下降。以上结果表明:纳米粒子与水凝胶基体间的静电相互作用有助于提升复合水凝胶的力学性能。

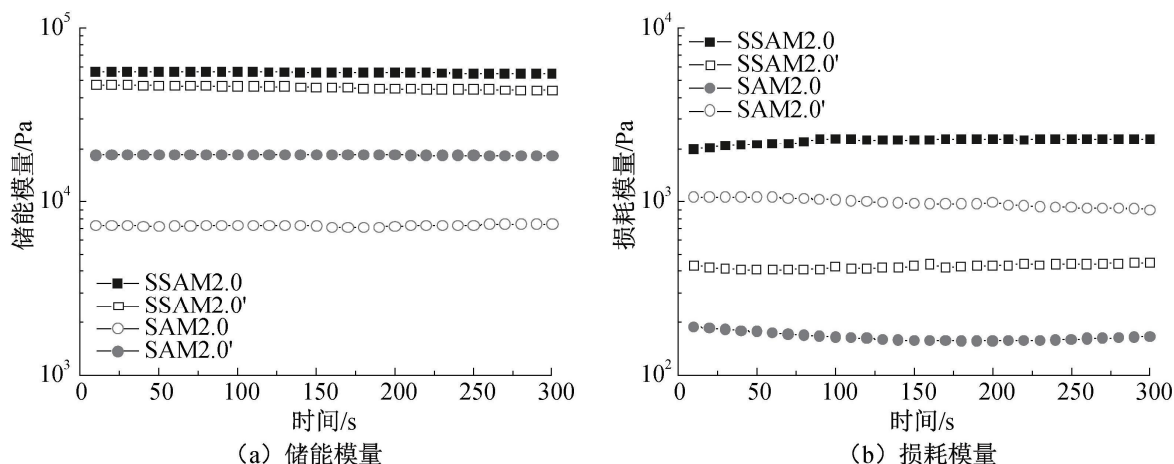


图10 溶胀平衡前后 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的流变性能曲线

## 2.7 纳米复合水凝胶的力学性能

不同组分及不同状态下纳米复合水凝胶的力学性能测试结果如图 11 所示,拉伸模量、拉伸强度和韧性值见表 3。由图 11(a)及表 3 可知:PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的拉伸模量和强

度随着 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子含量的增加而增大,其中:SSAM2.0 的拉伸模量为 160.9 kPa,拉伸强度为 95.7 kPa,韧性为 31.1 kJ/m<sup>3</sup>,明显优于具有相同纳米粒子添加量的 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶;相较于 SAM2.0 样品的拉伸模量

(91.2 kPa)、拉伸强度(32.2 kPa)和韧性(5.6 kJ/m<sup>3</sup>),SSAM2.0 分别提升了 176%、297%和 556%。这是由于加入了 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子后复合水凝胶的网络交联密度得到提升,因此力学性能增

强<sup>[29]</sup>。除此之外,通过在纳米粒子与凝胶基体之间引入静电相互作用,增加了复合水凝胶的能量耗散能力<sup>[30]</sup>,复合水凝胶的力学性能得以进一步提升。

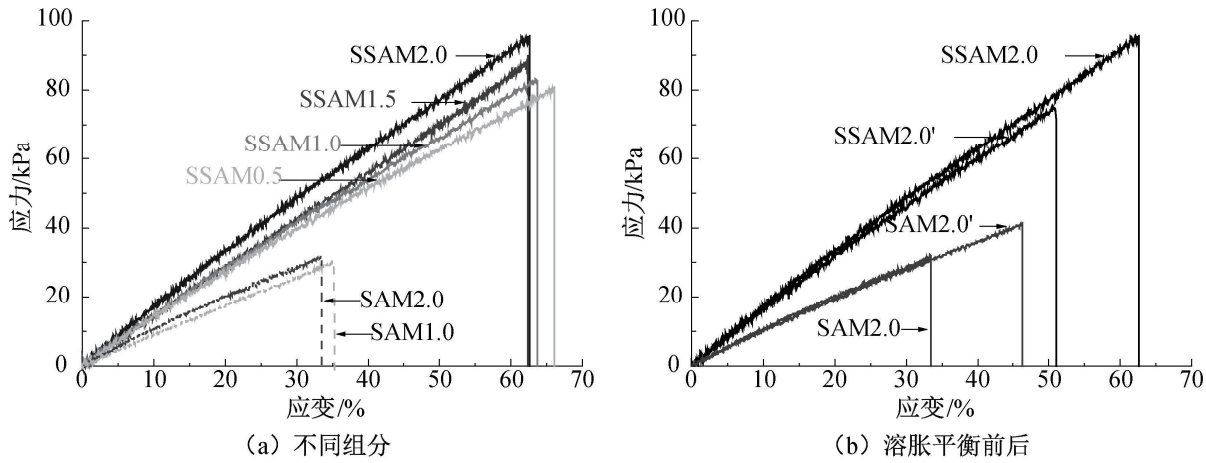


图 11 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的拉伸应力-应变曲线

表 3 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶的拉伸模量、拉伸强度和韧性值

样品	拉伸模量/kPa	拉伸强度/kPa	韧性/(kJ·m <sup>-3</sup> )
SSAM0.5	130.3	80.7	27.9
SSAM1.0	136.8	82.9	28.4
SSAM1.5	145.9	88.9	29.5
SSAM2.0	160.9	95.7	31.1
SAM1.0	84.3	30.3	5.4
SAM2.0	91.2	32.2	5.6
SSAM2.0'	151.5	75.2	19.9
SAM2.0'	92.7	41.4	10.0

同样测试了 SSAM2.0 与 SAM2.0 水凝胶在溶胀平衡前后的力学性能(图 11(b))。由图可知,平衡溶胀后 SSAM2.0 的拉伸模量由 151.5 kPa 提升至 160.9 kPa,拉伸强度由 75.2 kPa 提升至 95.7 kPa,韧性由 19.9 kJ/m<sup>3</sup> 提升至 31.1 kJ/m<sup>3</sup>;而 SAM2.0 在平衡溶胀后拉伸模量由 92.7 kPa 降低至 91.2 kPa,拉伸强度由 41.4 kPa 降低至 32.2 kPa,韧性由 10.0 kJ/m<sup>3</sup> 降低至 5.6 kJ/m<sup>3</sup>,力学性能测试结果与流变测试相似。这是由于溶胀平衡后的 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶在去除了会屏蔽静电相互作用的抗衡离子(Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>)后,力学性能优于原始复合水凝胶样品。而 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶中仅存在 PMPTC 阳离子,复合凝胶样品在溶胀平衡过程中会更容易发生吸水溶胀,因此其力学性能相较于原始凝胶样品有所下降。由此进一步证明纳米粒子与水凝胶基体之间的静电相互作用有助于提升复合水凝胶的力学性能。

2.8 纳米复合水凝胶的盐响应行为

在不同浓度 NaCl 溶液中溶胀平衡后的纳米复合水凝胶的拉伸应力-应变曲线如图 12 所示。由图 12(a)可知:经 NaCl 溶液处理后 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)复合水凝胶的力学性能有所下降,并且 NaCl 溶液浓度越高 SSAM2.0 力学性能越弱,表现出类似反聚电解质效应的盐响应行为<sup>[31]</sup>;在 1.00 mol/L NaCl 溶液中达到溶胀平衡后,SAM2.0 的拉伸模量由 160.9 kPa 下降至 85.9 kPa,拉伸强度由 95.7 kPa 下降至 47.4 kPa,韧性由 31.1 kJ/m<sup>3</sup> 下降至 14.5 kJ/m<sup>3</sup>,均下降近 50%,这是因为 NaCl 溶液中的 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>屏蔽了 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)复合凝胶中 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 PMPTC 的—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 间的静电相互作用<sup>[32]</sup>,复合凝胶的离子交联程度降低,从而导致其力学性能降低;SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)复合水凝胶在 NaCl 溶液中的力学性能出现提升(图 12(b))。SAM2.0 在 1.00 mol/L NaCl 溶液中达到溶胀平衡后,拉伸模量由 92.7 kPa 提升至 100.7 kPa,拉伸强度由 32.2 kPa 提升至 48.1 kPa,韧性由 5.6 kJ/m<sup>3</sup> 提升至 14.3 kJ/m<sup>3</sup>,这是由于 NaCl 溶液中的 Cl<sup>-</sup>屏蔽了 PMPTC 分子链上的正电荷,导致其产生的静电斥力减小<sup>[33]</sup>,凝胶网络的溶胀程度降低,力学性能提升。PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)复合水凝胶在不同浓度 NaCl 溶液中展现出的力学性能变化趋势进一步证明其具有类似反聚电解质效应的盐响应行为。



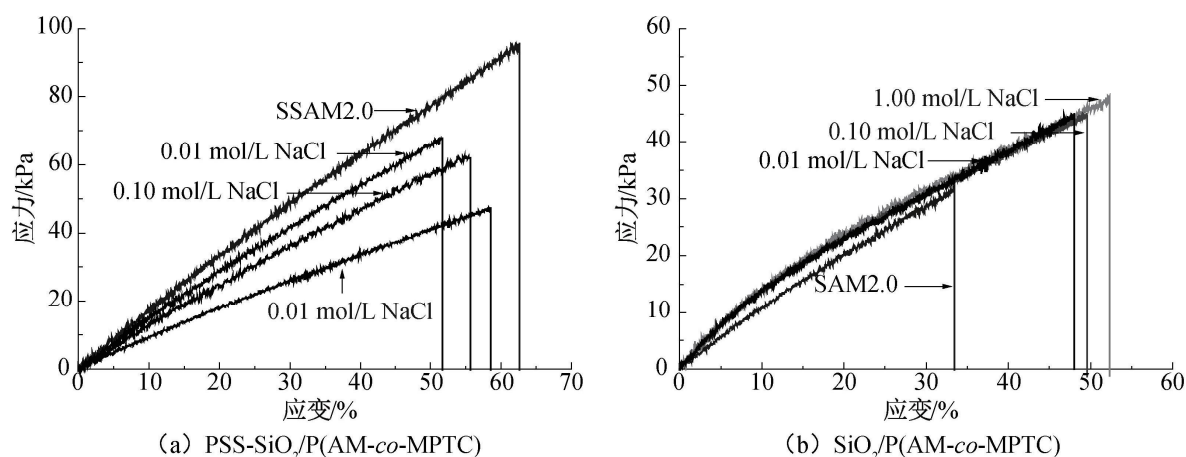


图12 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)和SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶在不同浓度NaCl溶液中处理后的拉伸应力-应变曲线

### 3 结论

本文制备了表面接枝 PSS 的改性 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米填料,再将其与含有 PMPTC 的水凝胶基体复合,制备了 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶。该纳米复合水凝胶通过纳米粒子表面 PSS 与水凝胶基体中 PMPTC 间的静电相互作用,改善了纳米复合水凝胶的溶胀稳定性与力学性能。主要结论如下:

a)在 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面接枝 PSS 制备得到 PSS-SiO<sub>2</sub> 改性纳米粒子,纳米粒子呈现 PSS 包覆多个纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合结构,平均粒径为 267.2 nm,且粒径分布均匀。

b)溶胀平衡过程使 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶内部 PSS-SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 PMPTC 的—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的反离子(Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>)被逐步除去,两者之间静电相互作用的受干扰程度下降,复合水凝胶进一步交联收缩,形成更加致密的网络结构,其 SR 和 SWC 降低。

c)通过纳米粒子表面 PSS 与水凝胶基体中 PMPTC 间的静电相互作用,使纳米复合水凝胶的力学性能得到显著提升,与 SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶相比,纳米粒子质量分数为 2.0% 的 PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)复合水凝胶的拉伸模量为 160.9 kPa、拉伸强度为 95.7 kPa、韧性为 31.1 kJ/m<sup>3</sup>,分别提高了 176%、297%和 556%。

d)PSS-SiO<sub>2</sub>/P(AM-co-MPTC)纳米复合水凝胶中纳米粒子与凝胶基体之间的静电相互作用使其力学性能随 NaCl 溶液浓度的增加而降低,表现出类似反聚电解质效应的盐响应行为。

本文通过改性纳米 SiO<sub>2</sub>,在其与凝胶基体之间引入静电相互作用,同时实现纳米复合水凝胶力学

性能的提升和赋予其类似反聚电解质效应的盐响应行为。本文研究对纳米复合水凝胶的结构设计、力学性能与功能优化具有一定的参考价值,也为盐响应性水凝胶的制备与研发提供参考与借鉴。

### 参考文献:

- [1] Barhoum A, Sadak O, Acosta Ramirez I, et al. Stimuli-bioresponsive hydrogels as new generation materials for implantable, wearable, and disposable biosensors for medical diagnostics: Principles, opportunities, and challenges [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 317: 102920.
- [2] Owh C, Ho D, Loh X J, et al. Towards machine learning for hydrogel drug delivery systems[J]. *Trends in Biotechnology*, 2023, 41(4): 476-479.
- [3] Ma C M, Gao X R, Yang Y, et al. The three-dimensional culture of L929 and C2C12 cells based on SPI-SA interpenetrating network hydrogel scaffold with excellent mechanical properties [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2024, 11: 1329183.
- [4] Koshut W J, Kwon N, Zhao J, et al. Flaw sensitivity and tensile fatigue of a high-strength hydrogel [J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 163: 107071.
- [5] Su Z K, Xue B B, Xu C, et al. Mussel-inspired calcium alginate/polyacrylamide dual network hydrogel: A physical barrier to prevent postoperative re-adhesion[J]. *Polymers*, 2023, 15(23): 4498.
- [6] 李冰, 徐艺洲, 魏巍, 等. 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络水凝胶的药物释放及抗菌性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(6): 715-722.
- [7] Li K, Zhu Y T, Zhang Q, et al. Interstitial injection of hydrogels with high-mechanical conductivity relieves muscle atrophy induced by nerve injury[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2023, 12(24): e2202707.

- [8] Chen Z H, Fan S T, Qiu Z J, et al. Tough double-network elastomers with slip-rings[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(21): 3142-3152.
- [9] Tang Q, Zhao D L, Zhou Q, et al. Polyhistidine-based metal coordination hydrogels with physiologically relevant pH responsiveness and enhanced stability through a novel synthesis [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(11): e1800109.
- [10] Li J Y, Zhao Z L, Kim E, et al. Network-based redox communication between abiotic interactive materials [J]. *iScience*, 2022, 25(7): 104548.
- [11] Xiao F, Zheng P S, Tang J X, et al. Cartilage-inspired, tough and lubricated hydrogel based on nanocomposite enhancement effect [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(21): 4763-4775.
- [12] Kurdtabar M, Shafiei F, Amini T, et al. Stimuli-responsive double network CMC-based hydrogel nanocomposite with enhanced mechanical properties for proliferation and differentiation of PC12[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2024, 63(5): 489-503.
- [13] Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(16): 1120-1124.
- [14] Wei X F, Wang H W, Bian J L, et al. Synthesis and characterization of a new organic-inorganic hybrid hydrogel by using SiO<sub>2</sub> nanoparticles as an initiator[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2018, 65(2): 225-230.
- [15] Liao P, Zeng Y, Qiu Z H, et al. 3D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>@PANI-reduced graphene oxide hydrogel and defective reduced graphene oxide hydrogel as anode and cathode for high-energy asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 948: 169593.
- [16] Dou Z Q, Bini Farias M V, Chen W S, et al. Highly degradable chitosan-montmorillonite (MMT) nanocomposite hydrogel for controlled fertilizer release[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, 17(5): 53.
- [17] Semenova A, Vidallon M L P, Follink B, et al. Synthesis and characterization of polyethylenimine-silica nanocomposite microparticles[J]. *Langmuir*, 2022, 38(1): 191-202.
- [18] Yang Y, Wang X, Yang F, et al. A universal soaking strategy to convert composite hydrogels into extremely tough and rapidly recoverable double-network hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7178-7184.
- [19] Zhong M, Liu Y T, Xie X M. Self-healable, super tough graphene oxide-poly(acrylic acid) nanocomposite hydrogels facilitated by dual cross-linking effects through dynamic ionic interactions [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(19): 4001-4008.
- [20] Liao F Y, Tian Z H, Yang X, et al. Hydrophobic association: A facile approach to prepare physical cross-linked gelatin hydrogel with desirable thermal stability, flexibility and self-healing ability [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2024, 262(1): 130058.
- [21] Zhuo S W, Liang Y P, Wu Z Y, et al. Supramolecular hydrogels for wound repair and hemostasis [J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(1): 37-101.
- [22] Zhou J, Chen M, Qiao X G, et al. Facile preparation method of SiO<sub>2</sub>/PS/TiO<sub>2</sub> multilayer core-shell hybrid microspheres [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2006, 22(24): 10175-10179.
- [23] Ye Y S, Huang J, Wang X L. Fabrication of a self-cleaning surface via the thermosensitive copolymer brush of p (NIPAAm-PEGMA) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40): 22128-22136.
- [24] Luo J, Zhang X, Zhang C, et al. Highly stable, active and recyclable solid acid catalyst based on polymer-coated magnetic composite particles [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2043-2046.
- [25] 刘少杰, 杜慧丽, 崔笑菲. 磺酸化聚苯乙烯微球催化合成 N-(乙氧基亚甲基)苯胺[J]. *精细化工*, 2017, 34(12): 1385-1389.
- [26] Murakawa K, King D R, Sun T L, et al. Polyelectrolyte complexation via viscoelastic phase separation results in tough and self-recovering porous hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(35): 5296-5305.
- [27] Ren J, Zhan N, Yang J, et al. Regulated the swelling properties of poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel by changing the charge density[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, 224: 2300266.
- [28] Qiao D, Zhang Y, Lin L, et al. Revealing the role of λ-carrageenan on the enhancement of gel-related properties of acid-induced soy protein isolate/λ-carrageenan system[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 150: 109608.
- [29] Cai S, He X. Network structure and viscoelastic behavior of high-strength crystal microphase crosslinking hydrogels analyzed from combined model[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121411.
- [30] Chen X, Zhang M, Zhu D, et al. Photocrosslinkable carboxylated polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogels

- with enhanced compressive strength and cell adhesion [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196: 112252.
- [31] Xiao S, Yang Y, Zhong M, et al. Salt-responsive bilayer hydrogels with pseudo-double-network structure actuated by polyelectrolyte and antipolyelectrolyte effects[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (24): 20843-20851.
- [32] Murai K, Isobe H, Tezuka A, et al. Continuous variation of secondary structural contents of interfacial peptides induced by hydrogel fusion[J]. *Langmuir*, 2022, 38(10): 3032-3039.
- [33] Tao K, Gao B, Li N, et al. Efficient adsorption of chloroquine phosphate by a novel sodium alginate/tannic acid double-network hydrogel in a wide pH range [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 168740.

(责任编辑:张会巍)