

氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯复合凝胶的制备及其性能研究

李宗馨, 郭凤钏, 武雯雯

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年5月8日; 录用日期: 2025年6月12日; 发布日期: 2025年6月20日

摘要

采用原位聚合制备了一系列氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯复合凝胶(G_m PBG)。研究了GO分散液的浓度对复合凝胶形成及形貌的影响, 进一步研究了 G_m PBG的溶胀性能和CO₂的吸附性能。结果表明, G_m PBG复合凝胶的宏观形成, 微观分析以及性能与GO分散液浓度有很大的关联性。 G_m PBG是pH和温度双响应的复合凝胶, 在酸性条件下高分子中的叔胺基质子化, 静电排斥力增加高分子链扩展, 使溶胀率显著增加。 G_m PBG存在LCST, 表现为温度响应。此外, G_m PBG对CO₂的吸附主要归因于GO表面众多的含氧官能团以及PDMAEMA上的叔胺基, 为吸附CO₂提供了化学活性位点。

关键词

氧化石墨烯(GO), 聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA), 溶胀性能, CO₂吸附

Preparation of Graphene Oxide/ Poly(Dimethylaminoethyl Methacrylate) Composite Gels and Study of Their Properties

Zongxin Li, Fengchuan Guo, Wenwen Wu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 8th, 2025; accepted: Jun. 12th, 2025; published: Jun. 20th, 2025

Abstract

A series of graphene oxide/poly(dimethylaminoethyl methacrylate) composite gels (G_m PBG) were

文章引用: 李宗馨, 郭凤钏, 武雯雯. 氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯复合凝胶的制备及其性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1256-1264. DOI: 10.12677/ms.2025.156133

prepared by *in situ* polymerization. The effects of the concentration of GO dispersion on the formation and morphology of the composite gels were investigated, and the swelling properties and CO₂ adsorption properties of G_mPBG were further studied. The results show that the macroscopic formation, microanalysis, and performance of G_mPBG composite gels are highly correlated with the concentration of GO dispersion. G_mPBG is a pH and temperature dual-responsive composite gel, where the tertiary amine groups in the macromolecules are protonated under acidic conditions, and electrostatic repulsion increases the expansion of the macromolecular chains, resulting in a significant increase in the swelling rate. LCST was present for G_mPBG, which showed a temperature response. In addition, the adsorption of CO₂ by G_mPBG was mainly attributed to the numerous oxygen-containing functional groups on the surface of GO as well as the tertiary amine groups on the PDMAEMA, which provided chemically active sites for adsorption of CO₂.

Keywords

Graphene Oxide (GO), Poly(Dimethylaminoethyl Methacrylate) (PDMAEMA), Dissolution Properties, CO₂ Adsorption

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

水凝胶是由亲水性高分子链通过物理相互作用、化学键合或聚合交联构建而成的一种三维网络结构材料[1]。然而，传统水凝胶的机械强度一般较差，自 2000 年以来人们开发了许多复杂策略以此来提高水凝胶的强度和韧性。其中，氧化石墨烯(GO)作为多种优异性能的二维纳米材料，片层上分布有大量的含氧官能团[2]。通过多种相互作用，可将柔性聚合物链与 GO 组装成三维多孔网络结构水凝胶[3]。

聚(N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯) (PDMAEMA)具有 pH 和温度以及 CO₂ 多重响应性[4]。这种多重响应性源于 PDMAEMA 分子中同时存在的叔胺基、酯基和不饱和双键等官能团，可实现 pH 值变化的亲疏水性可逆转变[5]。此外，PDMAEMA 和一些温敏性聚合物一样表现出较低的临界溶液温度(LCST)，当温度升高时，PDMAEMA 分子链会发生构象转变，由伸展的亲水性状态转变为收缩的疏水性状态[6]。通过将聚合物与 GO 组装成三维网络结构，可制备具有分层多孔特征的 GO/聚合物复合凝胶。

本课题在水溶液中引发原位聚合反应，通过调节 GO 分散液的浓度，制备了系列 GO/PDMAEMA 复合凝胶(G_mPBG，其中 m 为 GO 分散液的浓度)。探究了 GO 分散液的浓度对 G_mPBG 形成、化学组成、微观形貌等的影响。进一步考察 G_mPBG 的溶胀性能、温度刺激响应性能、pH 刺激响应性能以及 G_mPBG 对 CO₂ 的吸附性能。最后，对 CO₂ 的吸附进行动力学拟合，探讨其吸附机理。

2. 实验部分

2.1. G_mPBG 的制备

以 G₄PBG 为代表产物，其制备步骤如下：首先将 80 mg GO 溶于 20 mL 蒸馏水中，超声 1 h，得到均匀的 4 mg/mL GO 分散液。随后依次加入 4 mL 单体 DMAEMA、50 mg 交联剂 BIS 和 10 mg 引发剂 K₂S₂O₈。在 N₂ 保护下，将反应体系置于 70 °C 恒温油浴中，持续反应 12 h。按照上述方法，调整 m 值，制备 G_mPBG 系列产物。

2.2. 溶胀性能

溶胀性能实验是将制备的 G_m PBG 干燥至恒重，裁取等体积样品进行测试。将样品浸入蒸馏水中，每隔 30 min 取出样品，用滤纸轻拭表面水分后称重。

2.3. pH 响应性能

采用与溶胀性能测试相同的方法，在室温条件下将测试样品分别浸入不同 pH 值的缓冲溶液中。其中，酸性环境选用 pH 值为 3.6、4.0 和 5.0 的醋酸缓冲体系，中性及弱碱性环境则采用 pH 值为 6.0、7.0 和 8.0 的磷酸缓冲体系。

2.4. 温度响应性能

参照溶胀性能测试方法，将测试样品分别置于 20°C、30°C、35°C、40°C、45°C 和 60°C 的蒸馏水中进行温度响应性测试。

2.5. CO_2 吸附实验

称取 0.2 g 待测样品置于 17 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中，实验气体由高压 CO_2 气瓶供给。吸附计算和动力学模拟是按照我们之前文章中描述的方法进行的[7] [8]。

3. 结果与讨论

3.1. 粉末 X 射线衍射(PXRD)

氧化石墨烯的特征衍射峰($2\theta=11.1^\circ$)在 G_m PBG 复合材料中向低角度偏移至 7.3° 附近，且衍射强度明显减弱(图 1)。这一现象证实 PDMAEMA 分子链已成功插入 GO 片层间，并构建了三维交联网络结构。插层作用对 GO 的晶体结构产生了显著影响：一方面使相邻片层间距扩大，另一方面降低了层间范德华力。这种结构变化在 X 射线衍射图谱中表现为 7.3° 特征峰强度的明显减弱，证实了 GO 原始晶体结构的改变。此外，图中 17.5° 特征峰表明形成了新的结晶相，这主要来源于高分子链的有序排列。该衍射峰的出现证实了聚合物分子在 GO 层间形成了规整的晶体结构。

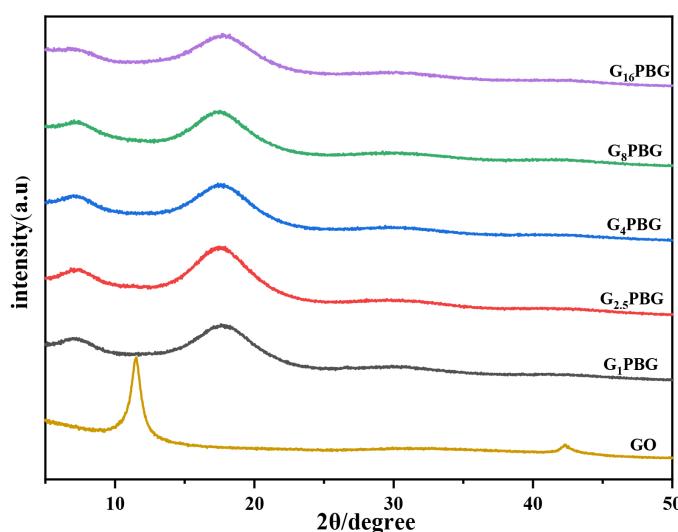


Figure 1. XRD of GO and G_m PBG
图 1. GO 和 G_m PBG 的 XRD 谱图

3.2. 傅立叶变换红外(FT-IR)

GO 的 FT-IR 特征吸收带主要有 3408 cm^{-1} 处的 O-H 伸缩振动峰, 1720 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰以及 1400 cm^{-1} 和 1118 cm^{-1} 处, 分别为 C-OH 的弯曲振动峰和 C-O-C 环氧基的伸缩振动峰[9]。G_mPBG 的 FT-IR 谱图中, 可以观察到出现了新的特征峰(图 2)。这是由于 $2820\sim2950\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 PDMAEMA 分子链中的甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂-)的 C-H 伸缩振动峰, 同时 1450 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的特征峰分别为甲基和亚甲基的弯曲振动峰。 1150 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 PDMAEMA 中的叔胺基团(-N(CH₃)₂)的 C-N 伸缩振动峰。这说明了 GO 与 PDMAEMA 的成功复合。

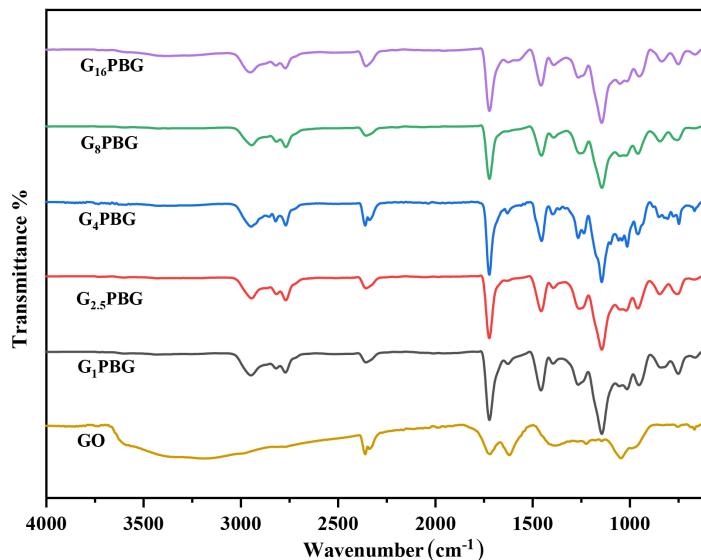


Figure 2. FT-IR spectrum of GO and G_mPBG
图 2. GO 和 G_mPBG 的傅立叶变换红外光谱

3.3. 拉曼(Raman)分析

拉曼光谱是分析石墨烯基材料的表征手段。分析 D 带和 G 带的峰强度之比(I_D/I_G), 可以定量评估碳基材料的结晶质量和缺陷密度, 比值越大, 则代表材料缺陷越多[10]。图 3 为 GO 和 G_mPBG 的 Raman 图, 从图中可以看出在 1340 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} 处均出现特征峰。G_mPBG 系列随着 GO 分散液浓度的增加, I_D/I_G 值先减小后增加。

3.4. 扫描电镜图(SEM)

图 4(b)为 G₁₆PBG 的 SEM 图, 在制备过程中, 溶液中有部分 GO 未参与反应, 且形成凝胶不完全, 具体表现为反应结束后溶液呈现棕褐色。通过 SEM 图进一步证明部分区域 GO 片层堆积较多, 孔隙分布不均匀[11]。图 4(c)为 G₈PBG 的 SEM 图, GO 片层与聚合物分子链之间形成了部分交联结构, 但由于 GO 分散液浓度较高, 材料整体结构仍呈现较为疏松的状态。图 4(d)、图 4(e)分别为 G₄PBG 和 G_{2.5}PBG 的 SEM 图, 从图中可以清晰的观察到 GO 片层与高分子链形成了互相交联的三维网络结构, 图 4(f)为 G₁PBG 的 SEM 图。从 SEM 图中进一步证实了 GO 与 PDMAEMA 高分子链间形成了 3D 网络结构。

3.5. G_mPBG 的溶胀性能

如图 5 所示为室温下 G_mPBG 水凝胶干燥后, 在蒸馏水中的溶胀性能研究。从图 5 中可以直观发现,

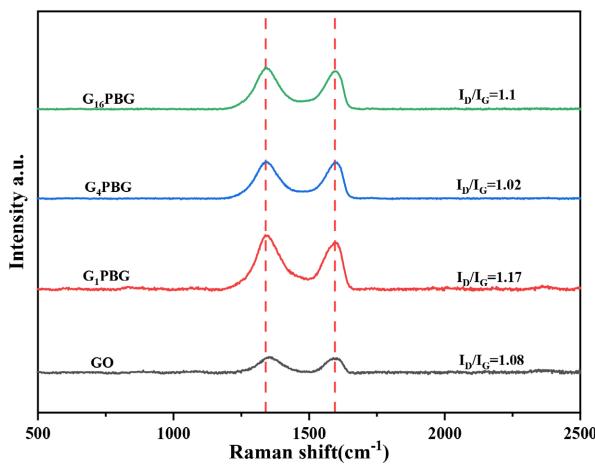


Figure 3. Raman spectra of GO and G_m PBG
图 3. GO 和 G_m PBG 的拉曼光谱

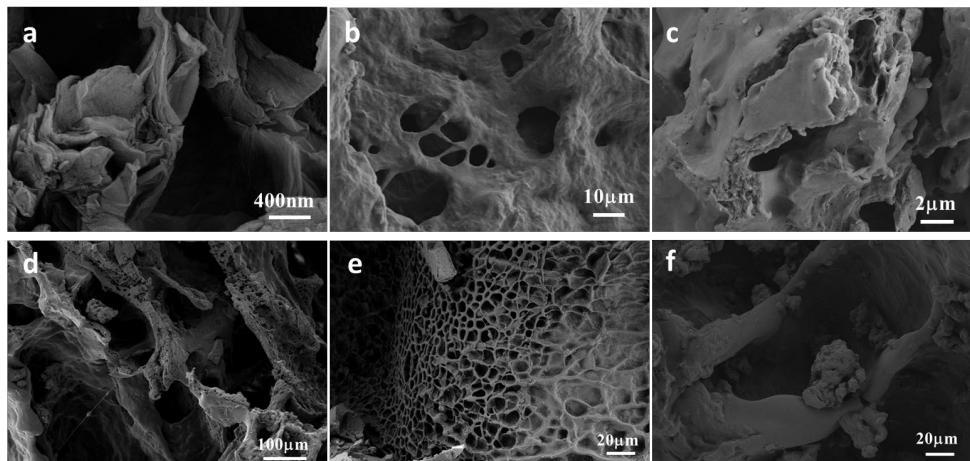


Figure 4. SEM images of (a) GO, (b) G_{16} PBG, (c) G_8 PBG, (d) G_4 PBG, (e) $G_{2.5}$ PBG, (f) G_1 PBG
图 4. (a) GO, (b) G_{16} PBG, (c) G_8 PBG, (d) G_4 PBG, (e) $G_{2.5}$ PBG 和(f) G_1 PBG 的扫描电镜图像

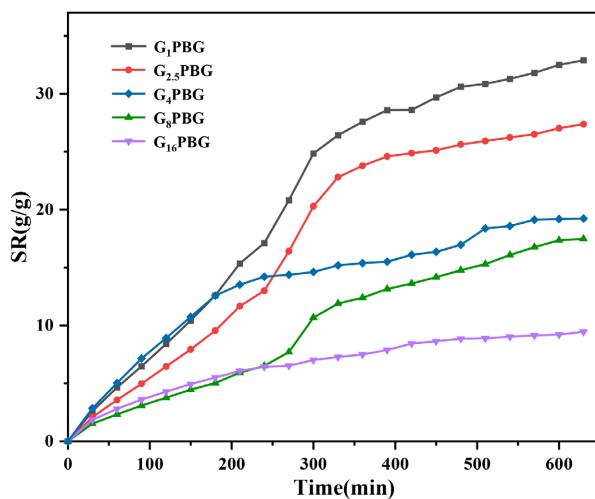


Figure 5. Dissolution of G_m PBG in water ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$)
图 5. G_m PBG 在水中的溶胀度($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$)

随着 GO 分散液浓度的增加，凝胶溶胀度随之减小。G₄PBG 水凝胶溶胀度在前 200 min 一直高于其他 G_mPBG 凝胶，而在 200 min 后，G_{2.5}PBG 和 G₁PBG 水凝胶的溶胀度增加且高于 G₄PBG 水凝胶的平衡溶胀度，分别达到 27.38 g/g 和 32.88 g/g。G₁PBG 的溶胀度最大，达到 32.88 g/g，而且在制备过程中，G₁PBG 水凝胶将全部溶剂吸收，G₁₆PBG 的溶胀度最小为 9.46 g/g。

3.6. G_mPBG 的 pH 响应性

通过溶胀度计算绘制 G₁PBG 水凝胶在不同 pH 中随时间变化的溶胀曲线图(图 6)。结果表明，G₁PBG 在 pH=6.0、pH=7.0 和 pH=8.0 的磷酸缓冲溶液中未表现出显著的溶胀行为变化。当 pH=5.0 时，凝胶的吸水性能开始显现差异，G₁PBG 的溶胀度达到 39.05 g/g。随着 pH 值的进一步降低，G₁PBG 水凝胶的溶胀度也随之增加，并在 pH = 3.6 时溶胀度达到最大值 71.52 g/g。这一现象充分证实了 G_mPBG 凝胶具有显著的 pH 响应特性。

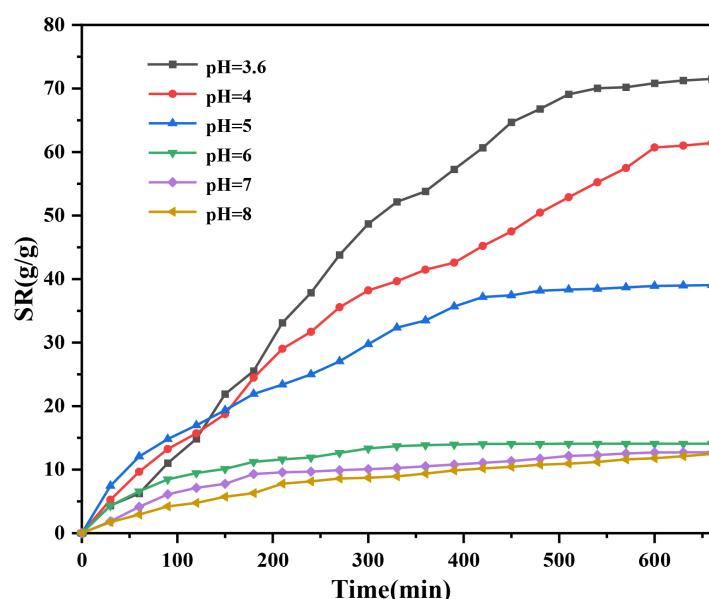


Figure 6. Dissolution of G₁PBG in different pH solutions
图 6. G₁PBG 在不同 pH 溶液中的溶胀度

3.7. G_mPBG 的温度响应性

从图 7 中可以看出，G₁PBG 水凝胶的溶胀度随着温度升高逐渐增大，而当温度超过 45℃时，由于环境温度高于 PDMAEMA 的 LCST 值，分子链中的叔胺基团与水分子间的氢键作用被削弱，促使 PDMAEMA 从亲水性的伸展构象转变为疏水性的收缩状态，从而导致溶胀率急剧下降，从而显示出 G_mPBG 复合凝胶对温度的刺激响应性。

3.8. G_mPBG 对 CO₂ 的吸附及其吸附机理

如图 8 所示，G_{2.5}PBG 吸附量最大为 3.44 mmol/g，随着 GO 分散液浓度的增加，G_mPBG 对 CO₂ 的吸附量先增加后减小。这主要归因于 PDMAEMA 分子链在 GO 纳米片层间构建了丰富的网络结构，增加了凝胶表面的活性位点密度。但当 GO 分散液浓度较高时，堵塞大量的孔洞结构，使孔隙率降低，限制了 CO₂ 的扩散，导致 CO₂ 的吸附量降低。

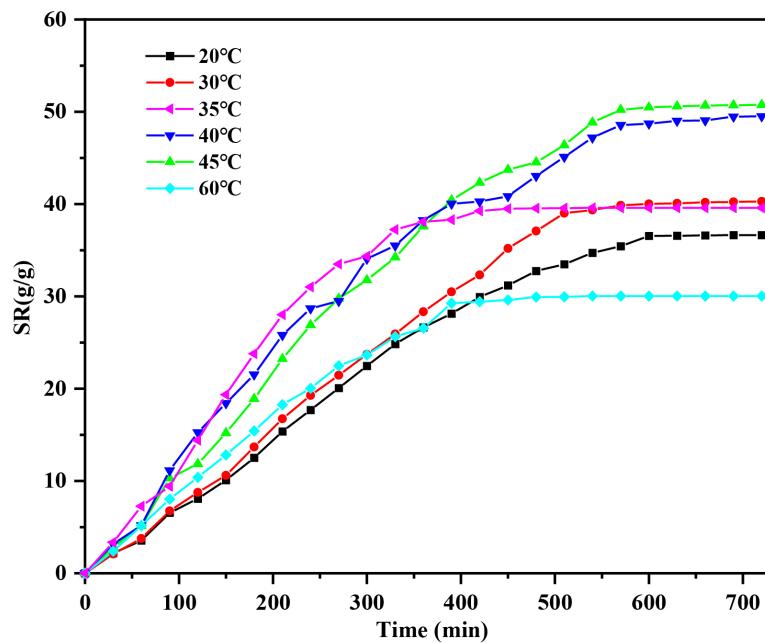


Figure 7. Dissolution of G₁PBG in aqueous solutions at different temperatures
图 7. G₁PBG 在不同温度水溶液中的溶胀度

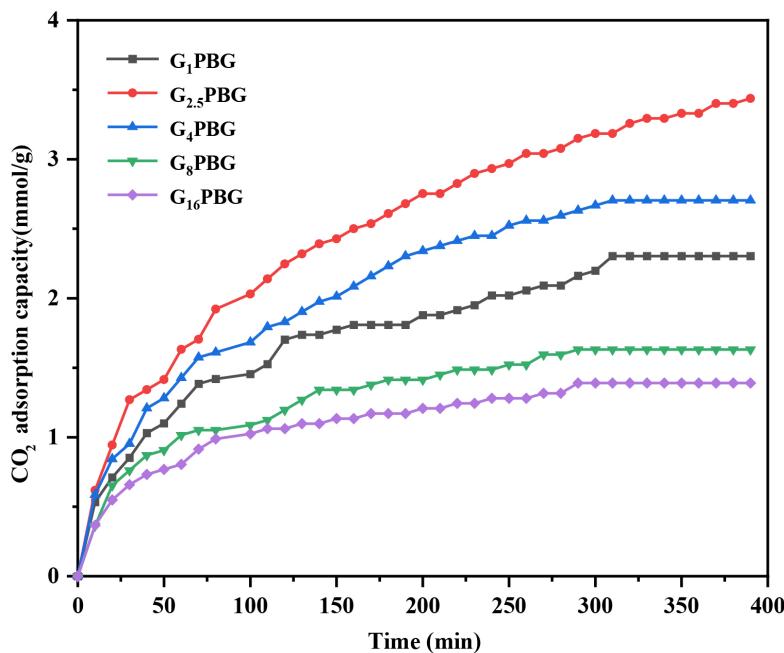


Figure 8. Adsorption capacity of G_mPBG on CO₂ under the initial pressure of 400 kPa at 288.15 K
图 8. 初始压力为 400 kPa 时, 288.15 K 下 G_mPBG 对 CO₂ 的吸附能力

图 9(a), 图 9(b) 分别采用 PFO 和 PSO 吸附动力学模型对吸附过程进行了拟合。表 1 的数据对比显示, G_mPBG 采用 PSO 模型得到的相关系数 R² 显著高于 PFO 模型, 这一结果表明 G_mPBG 对 CO₂ 的吸附过程更符合化学吸附机制。

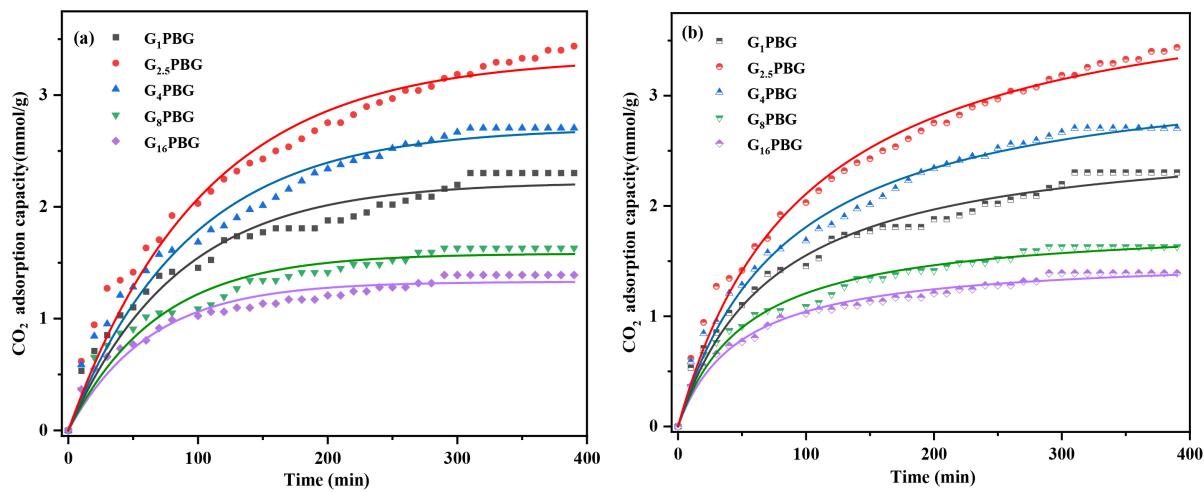


Figure 9. (a) PFO fitting of CO₂ adsorption by G_mPBG; (b) PSO fitting of CO₂ adsorption by G_mPBG
图 9. (a) G_mPBG 对 CO₂ 吸附的 PFO 拟合；(b) G_mPBG 对 CO₂ 吸附的 PSO 拟合

Table 1. Kinetic parameters of G_mPBG adsorption for CO₂

表 1. G_mPBG 吸附 CO₂ 的动力学参数

	Pseudo-first order kinetics (PFO)		Pseudo-second order kinetics (PSO)	
	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (g·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²
G ₁₆ PBG	0.01598	0.94180	0.01338	0.98161
G ₈ PBG	0.01471	0.94331	0.01015	0.97937
G ₄ PBG	0.01079	0.96793	0.00358	0.98569
G _{2.5} PBG	0.00970	0.96904	0.00244	0.98713
G ₁ PBG	0.01187	0.95010	0.00506	0.97854

4. 结论

本研究以 GO 分散液为前驱体，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为单体，N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，通过原位聚合制备了氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯复合凝胶(G_mPBG)。结果表明，G_mPBG 随着 GO 分散液的浓度的增加，逐渐形成均匀密集的孔洞结构。其中 G_{2.5}PBG 形成明显的 3D 网络结构，具有规则的孔分布和结构。G_mPBG 具有 pH 和温度响应性，在酸性溶液中溶胀度达到 71.52 g/g，在 LCST (45℃) 时溶胀度显著增加。G_mPBG 对 CO₂ 的吸附量最大为 3.44 mmol/g，符合 PSO 模型，为化学吸附。

5. 展望

氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯复合凝胶中 PDMAEMA 的叔胺基团赋予 pH 和温度双重响应性，而且两者结合形成了“刚柔并济”的结构。对比其他凝胶，如纯 PDMAEMA 凝胶：机械强度低，易变形；GO/聚乙烯醇(PVA)凝胶：强度高但弹性不足。聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)凝胶：仅有温度响应；聚丙烯酸(PAA)凝胶：仅有 pH 响应。未来，随着多学科的交叉融合，G_mPBG 有望在多个前沿领域实现突破性应用。在药物控释领域，G_mPBG 的多重响应特性使其成为智能药物递送系统的理想载体。例如，在肿瘤治疗中，G_mPBG 可负载化疗药物并通过肿瘤微环境的弱酸性触发释放，同时结合近红外光热效应实现协同治疗。在柔性电子与生物传感领域，G_mPBG 的高导电性和环境响应性使其适用于新一代可

穿戴及植入式传感器。

致 谢

感谢中国甘肃省科技计划(No. 20YF8GA032)的资助。感谢兰州交通大学分析测试中心在表征测试中提供的支持。

参考文献

- [1] Zainal, S.H., Mohd, N.H., Suhaili, N., Anuar, F.H., Lazim, A.M. and Othaman, R. (2021) Preparation of Cellulose-Based Hydrogel: A Review. *Journal of Materials Research and Technology*, **10**, 935-952. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.012>
- [2] Deshwal, N., Singh, M.B., Bahadur, I., Kaushik, N., Kaushik, N.K., Singh, P., et al. (2023) A Review on Recent Advancements on Removal of Harmful Metal/Metal Ions Using Graphene Oxide: Experimental and Theoretical Approaches. *Science of the Total Environment*, **858**, Article ID: 159672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159672>
- [3] Jia, K., Chen, A., Dong, M., Li, L. and Liu, Y. (2023) Preparation of Three-Dimensional Graphene Oxide Electric-Field/Temperature-Sensitive Hydrogels and Transdermal-Controlled Release Drug Delivery Study. *Journal of Electronic Materials*, **52**, 3374-3385. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10307-y>
- [4] Wang, P., Chen, S., Cao, Z. and Wang, G. (2017) NIR Light-, Temperature-, pH-, and Redox-Responsive Polymer-Modified Reduced Graphene Oxide/Mesoporous Silica Sandwich-Like Nanocomposites for Controlled Release. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 29055-29062. <https://doi.org/10.1021/acsmami.7b07468>
- [5] Li, T., Shen, J., Zhang, Z., Wang, S. and Wei, D. (2016) A Poly(2-(dimethylamino)ethyl Methacrylate-Co-Methacrylic Acid) Complex Induced Route to Fabricate a Super-Hydrophilic Hydrogel and Its Controllable Oil/Water Separation. *RSC Advances*, **6**, 40656-40663. <https://doi.org/10.1039/c6ra01820c>
- [6] de Ávila Gonçalves, S., da Fonsêca, J.H.L., d'Ávila, M.A. and Vieira, R.P. (2024) Synthesis of Thermally and pH-Responsive Poly(2-(dimethylamino)ethyl Methacrylate)-Based Hydrogel Reinforced with Cellulose Nanocrystals for Sustained Drug Release. *International Journal of Biological Macromolecules*, **277**, Article ID: 134168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134168>
- [7] Li, C., He, N., Zhao, X., Zhang, X., Li, W., Zhao, X., et al. (2022) Chitosan/ZIF-8 Composite Beads Fabricated by *in Situ* Growth of MOFs Crystals on Chitosan Beads for CO₂ Adsorption. *ChemistrySelect*, **7**, e202103927. <https://doi.org/10.1002/slct.202103927>
- [8] He, N., Li, W., Shi, T., Li, Z., Guo, F., Li, Z., et al. (2024) Modulated Growth of MOFs to Fabricate ZIF-8@Chitosan/Polyvinylpyrrolidone Hydrogels with Improved Adsorption Capacity for CO₂. *ACS Applied Polymer Materials*, **6**, 2814-2822. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c03026>
- [9] Li, C., Zhu, H., Hou, T., Vongsivut, J., Dai, J.X., She, F., et al. (2015) Simultaneous Polymerization and Crosslinking for the Synthesis of Molecular-Level Graphene Oxide-Polyacryl Amide-CeO_x Composites. *Chemical Engineering Journal*, **263**, 27-37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.100>
- [10] Saleh, T.A., Al-Shalafefeh, M.M. and Al-Saadi, A.A. (2016) Graphene Dendrimer-Stabilized Silver Nanoparticles for Detection of Methimazole Using Surface-Enhanced Raman Scattering with Computational Assignment. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 32185. <https://doi.org/10.1038/srep32185>
- [11] Mushtaq, S., Abbas, M.A., Nasir, H., Mahmood, A., Iqbal, M., Janjua, H.A., et al. (2021) Amphiphilic Copolymers of Dimethyl Aminoethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate with Controlled Hydrophilicity for Antialgal Activity. *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, Article No. 51578. <https://doi.org/10.1002/app.51578>