

新型 PVA/CS/SA 复合水凝胶的制备与性能

王 珊¹ 李玉香²

(1.咸阳师范学院化学与化工学院,咸阳 712000;2.西藏民族大学医学院,咸阳 712000)

摘 要 以聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖(CS)、海藻酸钠(SA)等天然物料制备 PVA/CS/SA 复合水凝胶。通过实验推断出不同质量比、不同剂量的交联剂、不同 pH、不同反应温度对复合凝胶的作用,结果表明当 PVA:CS:SA 为 8:4:1 时,水凝胶的品貌最优,综合性能达到最佳。红外分析表明,PVA 与 CS 以及 SA 之间形成了较强的氢键;DSC 分析结果表明,PVA/CS/SA 复合膜的热稳定性比壳聚糖膜更强。

关键词 复合水凝胶,溶胀度,交联剂

Preparation and property of PVA/CS/SA composite hydrogel

Wang Shan¹ Li Yuxiang²

(1.School of Chemistry and Chemical engineering,Xianyang Normal University,
Xianyang 712000;2.School of Medical of Xizang Minzu University,Xianyang 712000)

Abstract Composite hydrogel was made by natural materials PVA, chitosan and sodium alginate. The effect factors such as the ratios of PVA/CS/SA, different doses of formaldehyde crosslinking agent, different pH, different reaction temperature were studied by the experiments. The thermal analysis was detected by differential scanning calorimetry (DSC), functional groups were tested by FT-IR, and the morphology of gel was determined by SEM. The results showed that when the ratio of PVA/CS/SA was 8:4:1, the morphology and properties of hydrogel were the best. The gel was formed by hydrogen bonds, the property was greatly optimized by the experiments.

Key words composite hydrogel, swelling degree, crosslinking agent

水凝胶由于具有优良的力学强度、保水率、稳定性等性能,被广泛应用于药物控制释放、细胞分离与培养、固定化酶生物系统^[1-2]等领域。另外,由于水凝胶还具有很强的环境响应性,因此如何制备出溶胀性好且强度高的水凝胶,是目前水凝胶研究领域的一大难题。Zhang 等^[3]采用循环冷冻-解冻法合成了壳聚糖/聚乙烯醇(CS/PVA)复合水凝胶,实验结果表明该水凝胶的溶胀比可高达 12,拉伸强度最大可达 2.2MPa。Wu 等^[4]制备的 CS/PVA 互穿网络水凝胶的最大平衡溶胀比为 20。本研究以 PVA、CS、海藻酸钠(SA)为原料,制备了 PVA/CS/SA 复合水凝胶,并对该三元水凝胶的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:SA(分析纯),天津科密欧化学试剂开发

中心;CS(分析纯),浙江金壳生物化学有限公司。

仪器:傅利叶红外光谱仪(FT-IR, Nicoletis10),日本索尼公司;扫描电镜仪(JSM-6380),中科院科学仪器厂;差式扫描量热仪(DSC, Q100),美国 TA 仪器公司。

1.2 凝胶的制备

1.2.1 SA/CS 二元复合水凝胶的制备

称取 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g CS 分别置于 a、b、c、d、e 5 个烧杯中,并分别用 10mL 5%的醋酸溶解;再称取 5 份 0.1g SA 粉末,分别用 10mL 去离子水溶解然后分别加入上述 5 个 CS 烧杯中,再加入 1mL 甲醛,充分搅拌使成分混合均匀,在常温下静置生成 SA/CS 复合水凝胶。

1.2.2 PVA/CS/SA 复合水凝胶的制备

称取 1.0g、0.9g、0.8g、0.7g、0.6g 的 PVA 置于 a、b、c、d、e 5 个烧杯中,分别用 10mL 去离子水溶解;再称取 5 份 0.4g CS,分别用 10mL 5%的醋

酸溶解;称取 5 份 0.1g SA 粉末,分别用 5mL 去离子水溶解;将溶解后的 CS 和 SA 分别加入上述 5 个 PVA 的烧杯中,再分别加入 1mL 甲醛,充分搅拌使成分混合均匀,在常温下静置生成 PVA/CS/SA 复合水凝胶。

1.3 组分配比的影响测定

1.3.1 SA、CS 比例的确

称取 5 份 0.1g SA 于 a、b、c、d、e 5 个烧杯中,按顺序加入 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g CS,随后分别加入 1mL 甲醛,观察 SA/CS 复合水凝胶的成胶情况。

1.3.2 SA、CS、PVA 比例的确

分别称取 5 份 0.1g SA、5 份 0.4g CS 置于 a、b、c、d、e 5 个烧杯中,按顺序加入 1.0g、0.9g、0.8g、0.7g、0.6g PVA,随后分别加入 1mL 甲醛,观察 PVA/CS/SA 复合水凝胶的成胶情况。

1.3.3 交联剂用量的影响

分别称取 5 份 0.1g SA、5 份 0.4g CS、5 份 0.8g PVA 置于 a、b、c、d、e 5 个烧杯中,按顺序分别加入 0.7mL、0.9mL、1.1mL、1.3mL、1.5mL 的甲醛,室温下成胶,测定甲醛含量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶的影响。

1.4 酸碱度敏感性测定

用酸度计准确配置 pH 从 3 到 10 的溶液;使离子强度为 0.1;准确称量干凝胶块,在室温下放入上述溶液中溶胀平衡;然后取出凝胶,用滤纸擦干表面水分,准确称量。平衡溶胀比(ESR)由式(1)计算得出。

$$ESR = (W_e - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中,ESR 为平衡溶胀比; W_e 为溶胀平衡后的质量,单位 g; W_d 为干凝胶的质量,单位 g。

1.5 溶胀性测定

将复合水凝胶制成干胶,切成大小相近的干凝胶并用电子天平准确称量;常温下放入去离子水中浸泡,去离子水必须浸没凝胶;每间隔 1h 取出凝胶,吸干表面水分,称重;当水凝胶吸水量变化较小时,停止吸水实验。溶胀比(SR)由式(2)计算得出。

$$SR = (W_{吸} - W_{初}) / W_{初} \quad (2)$$

式中,SR 为溶胀比; $W_{吸}$ 为溶胀不同时间的凝胶质量,g; $W_{初}$ 为初始干凝胶的质量,g。

1.6 温敏性测定

切割质量相近的片状干凝胶,置入相同 pH、温度呈不同梯度的溶液中;待溶胀平衡,取出凝胶,吸干水分,计算其溶胀比的大小。

1.7 消溶胀性测定

用酸度计配合 HCl、NaOH 准确配制出 pH=3、pH=10 的溶液,确定离子强度为 0.1。待干凝胶在蒸馏水中溶胀平衡,将其放入上述溶液中,每隔 1h 取出凝胶,擦干水分,测量。保水率(WR)由式(3)计算得出。

$$WR(\%) = (W_t / W_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中,WR 为保水率,%; W_0 为凝胶在去离子水中溶胀平衡的质量,g; W_t 为不同 pH 溶液中吸水时间不同的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 组分配比对性能的影响

2.1.1 CS 含量对 SA/CS 复合水凝胶品质的影响

表 1 为 CS 含量对 SA/CS 复合水凝胶品质的影响。从表 1 可见,当 SA 质量为 0.1g 时,使 CS 的质量从 0.1g 增加到 0.5g,成胶的透明性和弹性都在逐步递增,其中凝胶中絮状产物的减少说明两种成分的相容性越来越好。但是当 CS 增加到 0.6g 时,凝胶出现脆性。

表 1 CS 含量对 SA/CS 复合水凝胶品质的影响

SA:CS	成胶情况
1:1	成胶差,透明度高
1:2	未成胶,透明胶低
1:3	成胶质量中,透明度低
1:4	成胶好,弹性最好,透明度高
1:5	成胶好,弹性好,胶脆

2.1.2 PVA 含量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶的综合性能影响

表 2 为 PVA 含量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶的影响。由表可见,随着 PVA 含量增加,PVA/CS/SA 复合凝胶的弹性会相应变大。凝胶聚合物的力学性能很大程度上取决于产物内部结构,PVA 分子单元链节为二醇结构,小体积的羟基对大分子的完整和规范程度影响较小,所以其力学性能较好。SA、PVA、CS 与甲醛交联,会形成三维互穿网状结构。当 PVA 浓度很低时,PVA/CS/SA 复合凝胶中的主要结构是由均相的 SA 和 CS 复合凝胶聚合而成的,此时聚合物分子链活动范围大,增大了 PVA/CS/SA 复合凝胶的韧性和弹性。但随着 PVA 浓度增大,部分结晶的 PVA 成为应力中心,会使 PVA/CS/SA 复合凝胶出现脆性,容易产生裂纹。

表 2 PVA 含量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶性能的影响

SA:CS:PVA	成胶质量和现象
1:4:10	透明度小,柔软,弹性小
1:4:9	透明度中等,硬,弹性中等
1:4:8	透明度高,硬,弹性较小
1:4:7	透明度高,弹性大
1:4:6	透明度中等,弹性大,胶脆

2.1.3 交联剂用量对水凝胶性能的影响

PVA/CS/SA 复合水凝胶中加入交联剂甲醛,甲醛与水凝胶中的 CS、PVA 和 SA 的基团发生交联作用,组分之间形成凝胶网络结构,复合水凝胶的力学性能得到提高。但当甲醛加入量超过 1.6mL 以后,复合水凝胶的力学性能有一定程度的降低,胶体出现脆性,易产生裂纹。当交联剂用量为 1.2mL 左右时,复合水凝胶具有较好的综合力学性能。详见表 3 所示^[5-6]。

表 3 交联剂用量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶性能的影响

SA:CS:PVA:甲醛	成胶质量与现象
1:4:8:3	成胶慢,透明度小,韧性小,硬度低,弹性小
1:4:8:5	成胶较慢,透明度小,弹性较小,韧性较小,硬度较小
1:4:8:7	弹性低,韧性小,硬度较小
1:4:8:9	弹性优,韧性中等,硬度中等,成胶好
1:4:8:11	成胶好,韧性优,硬度中,弹性大,成胶好
1:4:8:12	透明度好,韧性优,弹性优,成胶好
1:4:8:16	韧性优,弹性优,透明度低
1:4:8:20	弹性中等,韧性中,透明度中等,有脆性
1:4:8:24	弹性中等,韧性中等,透明度低,脆性大,
1:4:8:28	韧性优,硬度中等,弹性好,成胶好

2.1.4 反应温度和时间对水凝胶性能的影响

图 1 为反应温度对 PVA/CS/SA 复合水凝胶成胶性能的影响。三元复合水凝胶是分子间的成胶反应,因此,交联时间与交联温度有关联性。由图可

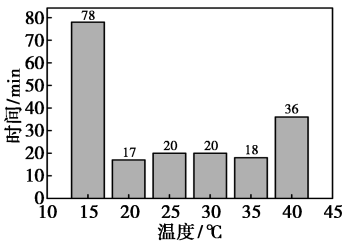


图 1 反应温度对 PVA/CS/SA 复合水凝胶成胶时间的影响图

见,当温度低于 15℃ 时,成胶时间超过 1h;之后,随着温度的升高,成胶时间显著缩短至 17~20min;但当温度高于 40℃ 时,成胶时间又缓慢增大,大约为 36min。可见,随着温度增加,成胶时间有先减少后增加的趋势(如图 1 示)。

2.2 表征分析

2.2.1 FT-IR 分析

图 2 为 PVA/CS/SA 复合水凝胶的 FT-IR 谱图。图 2 中在 1560cm⁻¹ 处的吸收峰属于仲酰胺的伸缩振动,1400cm⁻¹ 是 PVA 的特征吸收峰,1086cm⁻¹ 与 650cm⁻¹ 处的吸收峰是 CS 特有的结晶敏感峰。随着 PVA 加入量的增加,在 3437cm⁻¹ 处出现一个宽大的吸收峰。1086cm⁻¹ 处的 CS 敏感峰向高波移动,而 650cm⁻¹ 处的另一结晶敏感峰向低波数移动,表明随着 PVA 含量的增加,共混膜中氨基所占的比例下降,且部分与 SA 的羟基产生了分子间氢键。

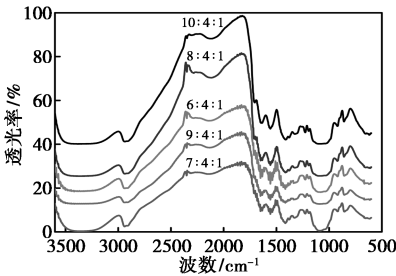


图 2 PVA/CS/SA 复合水凝胶的 FT-IR 谱图

2.2.2 DSC 分析

图 3 和图 4 分别为 CS 水凝胶和 PVA/CS/SA 复合水凝胶的 DSC 曲线图。由图 3 可以看出,CS

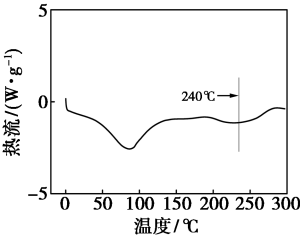


图 3 CS 的 DSC 曲线图

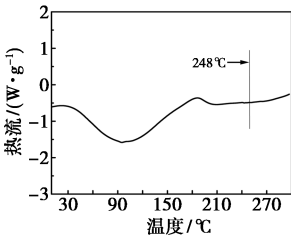


图 4 PVA/CS/SA 复合水凝胶的 DSC 曲线图

的吸热峰在 240℃ 左右,图 4 中 PVA/CS/SA 复合水凝胶在 248℃ 有明显吸热峰,可能是由于凝胶属于分子间氢键作用,240℃ 以后分子运动克服氢键束缚,较 CS 水凝胶中五元环含量低,链柔顺性提高,水凝胶开始结晶。即凝胶内多糖的结构改变,氢键被破坏,因此热稳定性下降。

2.3 酸碱度敏感性测定

图 5 为 pH 对 SA/CS 水凝胶溶胀比的影响曲线图。由图 5 可见, pH=3.0 时, SA/CS 水凝胶的溶胀比高达 2.39,原因在于通过质子化作用, CS 分子链上的 $-NH_2$ 变成 $-NH_3^+$, 静电斥力和亲水性增大,导致溶胀比也增大。 pH=7.0 时,水凝胶的溶胀比较低, $-NH_2$ 和 $-COOH$ 之间的距离变小,溶胀现象发生的几率变小;此时 SA 中的 $-COOH$ 部分电离, $-COOH$ 与 $-OH$ 依靠氢键缔合。之后,随着 pH 继续增加, $-NH_2$ 质子化趋势减弱,凝胶网络高分子链间疏水作用增加,阻碍了水分子进入孔道的速度和数目,使水凝胶的结构收缩,溶胀比变小。综上所述,虽然当 $3 < pH < 5$ 时溶胀比大,但是在溶液里浸泡时间过长,凝胶会出现发黏的情况。 pH=6 时凝胶的溶胀比较大,并且力学性能较好,因此宜选择 pH=6 的反应条件。

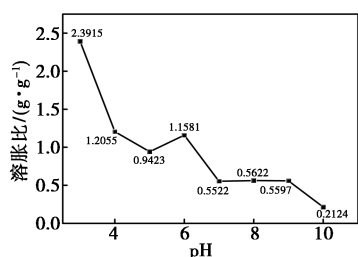


图 5 pH 对 SA/CS 水凝胶溶胀比的影响曲线图

2.4 溶胀性测定

图 6 为 PVA 加入量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶溶胀比的影响。当复合凝胶成胶后,交联反应在分子间完成,造成溶胀比的减小。由图 6 可见,三元

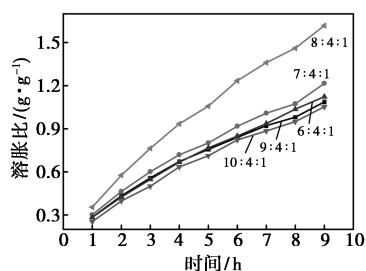


图 6 PVA 加入量对 PVA/CS/SA 复合水凝胶溶胀比的影响曲线图

凝胶中 PVA:CS:SA=8:4:1 时,溶胀比达到最大,饱和的凝胶网络形成。当 PVA:CS:SA 从 8:4:1 增加到 10:4:1,溶胀比下降。因此,当 PVA 加入量不断增加时,复合水凝胶的溶胀比呈现先增大后降低的趋势,其中 PVA:CS:SA 从 8:4:1 时,溶胀比最大。

2.5 温敏性测定

图 7 为温度对 PVA/CS/SA 复合水凝胶溶胀比的影响曲线图。由图 7 可见,当 pH 为定值,反应温度由 15℃ 上升到 20℃ 时, PVA/CS/SA 复合水凝胶溶胀比增大;继续升温到 30℃,溶胀比以平缓的趋势减小;由 30℃ 持续升温到 35℃,凝胶的溶胀比出现急速增长。但温度越高,成胶速度越慢,并会出现发黏的现象,脆性也随之增加。因此,20℃ 是实验情况下的最佳温度。

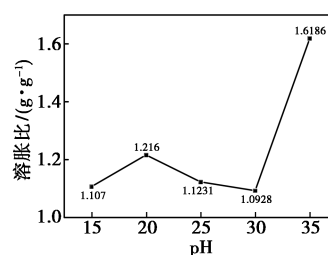


图 7 温度对 PVA/CS/SA 复合水凝胶溶胀比的影响曲线图

2.6 消溶胀性测定

图 8 为 pH 对 PVA/CS/SA 复合水凝胶消溶胀性的影响曲线图。由图可见,无论在酸性还是碱性条件下, PVA/CS/SA 复合凝胶的保水率都在减小,不过在酸性环境下凝胶的保水率变化幅度较小,碱性环境里凝胶的保水率变化幅度大。这是因为当溶胀平衡的水凝胶放入碱性溶液中时体积收缩,弹性变小,网状结构排列密集使吸水量有限,溶胀比降低,保水率也降低;当放入酸性溶液中时,水凝胶体积膨胀,弹性大,溶胀比增大,保水率也增大^[7-8]。

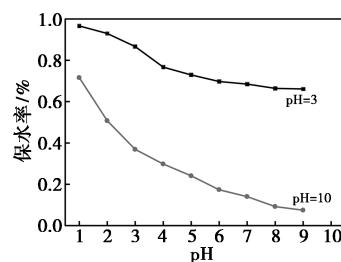


图 8 pH 对 PVA/CS/SA 复合水凝胶消溶胀性的影响曲线图