

聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究*

柳明珠 程榕时

钱人元

(南京大学化学系 南京 210093)

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 在前文对聚乙烯醇水溶液冰冻凝胶化浓度依赖性研究基础上, 对接触浓度(C^*)以上聚乙烯醇水溶液通过冰冻-融化处理, 制得了一种含水率高达 95~98% 的水凝胶. 系统研究了该水凝胶在蒸馏水中的溶胀及溶解特性, 得到了一个与实验结果相吻合的溶胀动力学方程: $Q_t = Q_e - (Q_e - Q_0) / e^{kt}$, 及平衡溶胀比 Q_e 与浓度之间的定量关系: $Q_e = 60.3 - 4.45 \times 10^2 C$. 发现当冰冻-融化次数 $N \leq 5$ 时, 平衡溶胀比 Q_e 及溶解量 W 与冰冻-融化次数 (N) 间满足幂函数关系: $Q_e \propto N^{-2}$, $W \propto N^{-\beta}$. 通过对聚乙烯醇水凝胶平衡溶胀比与经冰冻处理的聚乙烯醇水溶液特性粘数进行比较, 发现反映链间氢键凝聚缠结效应与反映链内氢键凝聚缠结效应的定量指标具有等效性.

关键词 聚乙烯醇, 水凝胶, 溶胀比, 氢键, 缠结

聚合物凝胶是由化学键或物理作用力形成的三维网络聚合物, 其显著特点是能够吸收大量溶剂而溶胀. 聚乙烯醇水凝胶由于其具有良好的生物体相容性^[1], 因而作为医疗代用材料具有潜在的应用前景^[2]. 有关这类凝胶的制备很早便引起了人们的关注. 本世纪五十年代初, Sone 等人^[3]就注意到了聚乙烯醇水溶液凝胶化现象. 后来, 人们通过化学交联^[4, 5]和辐射交联^[6, 7]制得了强度较高的聚乙烯醇凝胶, 但其含水率较低. 南部昌生^[1]首先采用反复冰冻-融化法及真空脱水法制得了高强度、高含水率的聚乙烯醇水凝胶. 此后, 不少研究工作者相继采用类似的方法制备该水凝胶^[8~10]. 用上述方法制得的水凝胶虽强度及含水率高, 但其透明度较差. 后来, Yamaura 等人^[11~13]用水和水溶性有机溶剂, 如甘油、乙二醇、DMSO 等混合溶剂, 通过冰冻处理制得了透光率高的水凝胶. 在对聚乙烯醇水凝胶制备研究的同时, 对某些性能也作了初步的研究^[5, 8, 9, 14]. 但是对其溶胀及溶解这些基本特性及其该水凝胶形成机理尚缺乏系统的研究^[9]. 本工作在前文^[15]基础上, 经冰冻-融化处理, 制得了一种高含水率聚乙烯醇水凝胶, 详细研究了其溶胀及溶解特性.

1 实验部分

1.1 样品

使用的聚乙烯醇(PVA)试样是日本制造商品, 标称聚合度为 2400~2500, 醇解度为 98.0~99.0%. 根据 Mark-Houwink 方程^[16]: $[\eta] = 45.3 \times 10^{-3} M^{0.64}$, 测得样品分子量为 1.6×10^5 .

1.2 水凝胶制备

称取一定量试样, 在蒸馏水中回流 2.5h, 然后配制成浓度为 $8 \times 10^{-2} \text{g/ml}$ 的原始溶

* 1995-02-22 收稿; 国家基础研究“高分子凝聚态”基金资助课题

液. 用定量稀释法分别配制 5ml 不同浓度的溶液, 覆盖的浓度范围从 $2 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-2} \text{g/ml}$ (前文^[15]测得该体系接触浓度 $C^* = 1 \times 10^{-2} \text{g/ml}$). 将以上溶液分别移至试管中并放入 -25°C 冰箱中令其冷冻. 24h 后从冰箱中取出试管, 放在 20°C 水槽中融化 24h. 以上过程称作一次冰冻-融化循环 ($N=1$). 由此可制得不同浓度、不同冰冻-融化次数的水凝胶.

1.3 溶胀比测定

将已知量起始水凝胶置于指定温度的蒸馏水中, 每隔一定时间用绢丝滤网过滤以除去溶胶及被溶解部分, 然后称重得溶胀凝胶重. 将溶胀后的凝胶再次浸泡于蒸馏水中 (温度同上), 隔一定时间过滤并称重. 如此反复进行, 直至达到溶胀平衡. 最后将达到溶胀平衡的水凝胶在 45°C 干燥至恒重, 称重得溶胀平衡时干凝胶重. 不同时间所对应的溶胀比 (Q_t) 及平衡溶胀比 (Q_e) 分别按下式计算:

$$Q_t = W_{sg}^t / W_{dg} \quad (1)$$

$$Q_e = W_{sg}^e / W_{dg} \quad (2)$$

式中 W_{sg}^t 及 W_{sg}^e 分别为时间为 t 及溶胀平衡时溶胀凝胶的重量, W_{dg} 为溶胀平衡时干凝胶重.

1.4 溶解量测定

将每一种起始凝胶分为两份, 一份在 45°C 直接烘干并称重, 由此可求得干凝胶含量. 另一份在指定温度蒸馏水中浸泡 96h, 然后过滤并在 45°C 烘干, 称重后得剩余干凝胶重. 按下式计算溶解量:

$$W = (W_{dg}^0 - W_{dg}') / W_{dg}^0 \times 100\% \quad (3)$$

式中 W_{dg}^0 及 W_{dg}' 分别为溶解前后干凝胶的重量.

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯醇水凝胶溶胀特性

图 1 是三种不同浓度 PVA 水凝胶的溶胀动力学曲线. 由图知, 该水凝胶起始溶胀速率较大, 约 5h 即达到溶胀平衡. 这一溶胀特性与我们在前文^[17]中制备的化学凝胶的溶胀特性很相似. 众所周知, PVA 分子亲水性较好, 因而, 在溶胀过程中水分子易于渗透到该凝胶网络中并很快达到溶胀平衡. 图 1 及图 2 表明, 该水凝胶溶胀比随溶液浓度增加而迅速减小. 例如浓度为 0.03、0.05 以及 0.07g/ml 的水凝胶, 相应的平衡溶胀比分别为: 43.7、37.6、24.7. 我们认为, PVA 水凝胶的形成是由于 PVA 链间形成了凝聚缠结结构, 该缠结结构是由 PVA 链间羟基间形成的氢键缔合结构而引起的, 其作用类似于交联网络结构中的交联点. 当溶液浓度增加时, 单位体积内 PVA 分子数增加, 形成链间氢键凝聚缠结数目增加, 亦即交联度增加, 故溶胀比减小. 由图 2 求得平衡溶胀比与浓度之间的定量关系为:

$$Q_e = 60.3 - 4.45 \times 10^2 C \quad (4)$$

对 PVA 水凝胶溶胀过程, 还可作理论预计. 假定溶胀过程符合一级动力学方程, 设溶胀时间为 t 时, 相应的溶胀比为 Q_t , 则一定温度下的溶胀速率为:

$$dQ_t / dt = k(Q_e - Q_t) \quad (5)$$

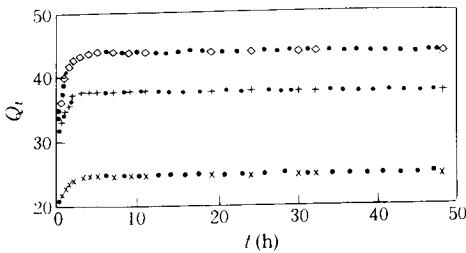


Fig. 1 Relationship between weight swelling ratio (Q_t) and swelling time

◇: $C=0.03\text{g/ml}$; +: $C=0.05\text{g/ml}$; ×: $C=0.07\text{g/ml}$

N : (times of freezing-thawing cycles) = 1; $T=30\text{ }^\circ\text{C}$;

Dotted lines: calculated according to the equation (8)

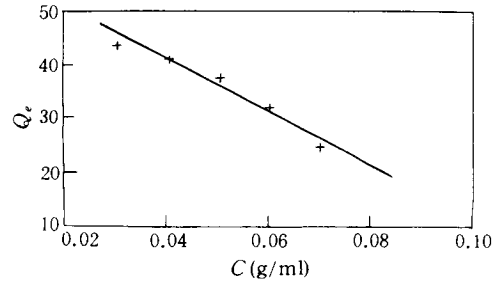


Fig. 2 Relationship between equilibrium swelling ratio (Q_e) and concentration of PVA solution

($N=1$; $T=30\text{ }^\circ\text{C}$)

对上式作定积分:

$$\int_{Q_0}^{Q_t} \frac{dQ_t}{(Q_e - Q_t)} = \int_0^t k dt \quad (6)$$

积分(6)式并整理后得:

$$\ln[(Q_e - Q_0) / (Q_e - Q_t)] = kt \quad (7)$$

由(7)式得:

$$Q_t = Q_e - (Q_e - Q_0) / e^{kt} \quad (8)$$

(8) 式为溶胀动力学方程. 式中 k 为溶胀速率常数, Q 及 Q_e 分别为起始及溶胀平衡时的溶胀比. 将(7)式写成另一形式:

$$\lg(Q_e - Q_t) = kt / 2.303 + \lg(Q_e - Q_0) \quad (9)$$

作 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 图, 通过直线斜率可求得溶胀速率常数 k , 然后由(8)式求出不同时间的溶胀比. 由计算得到的溶胀动力学曲线在图 1 中用打点线表示. 结果表明, 由理论预计得到的溶胀动力学曲线与实验值相当吻合, 证明以上假定是合理的, 同时说明本文提出的溶胀动力学方程可以描述 PVA 水凝胶的溶胀行为.

图 3 是 PVA 水凝胶在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的平衡溶胀比和经过冰冻处理的 PVA 水溶液特性粘数 ($30\text{ }^\circ\text{C}$) 与冰冻-融化次数关系. 粘度测定中, PVA 水溶液在液氮中冷冻 0.5h, 然后在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 融化 24h, 以上处理过程称作一次冰冻-融化循环 ($N=1$). 由图 3 知, 平衡溶胀比和特性粘数均随冰冻-融化次数增加而减小. 当冰冻-融化次数 $N \leq 5$ 时, Q_e 及 $[\eta]$ 随 N 的增加按幂函数衰减: $Q_e \propto N^{-\alpha}$, $[\eta] \propto N^{-\beta}$. 当 $N > 5$ 时, Q_e 及 $[\eta]$ 随 N 的增加变化很小. 由以上讨论知, 平衡溶胀比与 PVA 链间氢键凝聚缠结程度有关. 而特性粘数的大小反映了 PVA 链内氢键凝聚缠结的程度^[18,19]. 当冰冻-融化次数增加时, 形成链间及链内氢键凝聚缠结点增多, 故 Q_e 及 $[\eta]$ 均减小. 但冰冻-融化到一定程度 (例如 $N > 5$) 时, 体系中能够形成链间及链内缠结数目达到极限值, 故 Q_e 及 $[\eta]$ 随 N 的变化较小. 图 4 是 Q_e 及 $[\eta]$ 与冰冻-融化次数倒数的关系. 由图 3、图 4 还可看出, 尽管冰

冻处理温度不同，但当冰冻-融化次数相同时，平衡溶胀比与特性粘数相差不是很大，特别是 30℃ 时的 Q_e 值虽略高于 $[\eta]$ 值，但二者基本接近。由于温度的降低有利于 PVA 链间及链内氢键凝聚缠结的形成，故对于 $[\eta]$ 略低于 Q_e 这一结果就不难理解了。据此可以推断，在同一温度下，反映链间氢键凝聚缠结效应与反映链内氢键凝聚缠结效应的定量指标应具有等效性。

图 5 是平衡溶胀比与溶胀温度关系。

起初，平衡溶胀比随溶胀温度升高而增加，并在 35℃ 附近达到最大值，此后随温度升高而减小。这是由于当 $T < 35^\circ\text{C}$ 时，升高温度有利于交联网络扩张，故 Q_e 增加；当 $T > 35^\circ\text{C}$ 时，由于一部分结合不够牢固的缠结链被溶解，故 Q_e 减小。

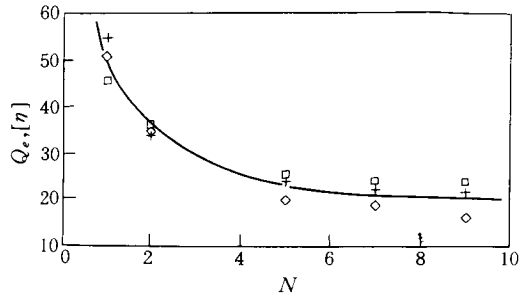


Fig.3 Dependence of equilibrium swelling ratio (\square : $T=10^\circ\text{C}$; $+$: $T=30^\circ\text{C}$; $C=0.05\text{g/ml}$) and intrinsic viscosity (\diamond) on freezing-thawing cycles

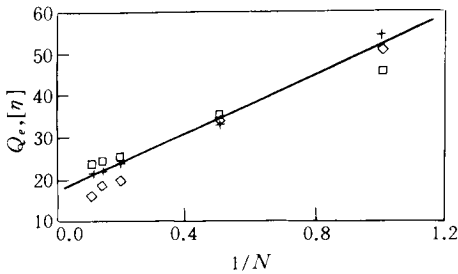


Fig.4 Relationship between equilibrium swelling ratio, intrinsic viscosity and reciprocal of times of freezing-thawing cycles (the conditions as Fig.3)

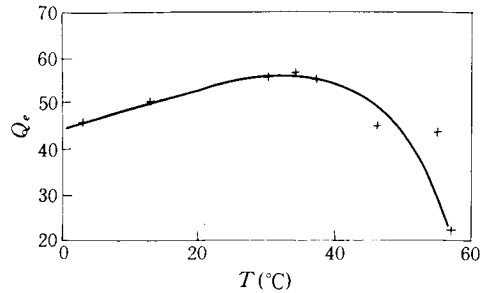


Fig.5 Relationship between equilibrium swelling ratio and swelling temperature ($N=1$; $C=0.05\text{g/ml}$)

2.2 聚乙烯醇水凝胶溶解特性

图 6 是 PVA 水凝胶溶解量与冰冻-融化次数关系。由图知，当冰冻-融化次数 $N \leq 5$ 时，溶解量随冰冻-融化次数增加而减小，且服从幂函数关系： $W \propto N^{-\beta}$ 。当 $N > 5$

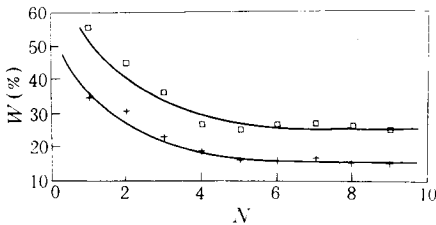


Fig.6 Relationship between dissolution amount ($w(\%)$) and times of freezing-thawing ($+$: $T=10^\circ\text{C}$; \square : $T=30^\circ\text{C}$; $C=0.05\text{g/ml}$)

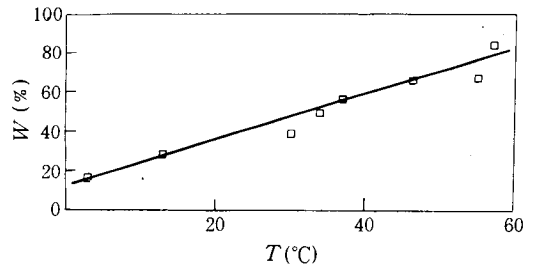


Fig.7 Relationship between dissolution amount and dissolution temperature ($N=1$; $C=0.05\text{g/ml}$)

时, W 随 N 增加变化较小. 这是由于反复冰冻处理, 有利于链间氢键凝聚缠结的形成. 故 W 随 N 增加而减小. 另外, 随着冰冻处理次数增加, 体系中自由高分子数目减少, 故也使得溶解量减少. $N > 5$ 以后, 形成链间氢键凝聚缠结点的数目达到极限值, 故溶解量基本趋于恒定值. 另外, 由实验结果知, 即使当 N 很大时, 溶解量亦不会为零. 这是因为: 一方面凝胶表面及其内部或多或少总有一部分自由高分子存在; 另一方面, 链间凝聚缠结的形成与分子量有关. 因此, 试样中分子量较小的那部分高分子, 无论怎样冰冻处理, 都不能使其形成链间氢键凝聚缠结结构. 图 7 是溶解量与溶解温度关系. 由图知, 溶解量随溶解温度升高而增加, 且满足以下定量关系:

$$W(\%) = 12.0 + 1.115T \quad (10)$$

当溶解温度较低时, 只有未连接在交联网络上的自由高分子能够被溶解. 随着溶解温度升高, 除了自由高分子以及与交联网络结合不够牢固的分子外, 由于某些缠结点的解体, 一些曾参与形成交联网络的高分子链也会被溶解, 故表现出溶解量随温度升高而呈线性增加.

2.3 聚乙烯醇凝胶形成机理初探

众所周知, 凝胶的形成必然是以分子链间的接触交联为前提. PVA 水溶液经冰冻处理, 高分子链化学结构并未发生变化, 但能够形成凝胶, 且在一定温度下加热后, 能够从凝胶转变为溶胶. 这表明经过冰冻处理, 高分子链间必然形成了某种类似于交联网络的结构. 处于常温下的 PVA 水溶液, 分子链运动速度很快, 链间彼此接触时间很短, 故难以形成某种较为稳定的结构. 冰冻处理降低了分子链运动速度, 大分子链间有较长的接触时间, 从而使得链间侧基间有机会形成氢键缔合结构, 该结构亦可看作是一种链间凝聚缠结点, 其作用相当于交联网络结构中的交联点. 这种交联点(缠结点)一旦形成, 在一定条件下是稳定的, 它的解体需要吸收较大的能量. 因此, 将冰冻凝胶在室温下融化后, 该结构仍能保持. 将融化后的凝胶再次冰冻处理, 即是在已形成缠结结构的链上有可能形成新的缠结点. 值得一提的是, PVA 水溶液冰冻凝胶化现象的产生除了与冰冻处理有关, 还受到介质及溶液浓度的影响^[1].

参 考 文 献

- [1] 南部昌生. 高分子加工(日本), 1983, 19(32): 523
- [2] Kim J H, Kim J Y, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45: 1711
- [3] Sone Y. 高分子化学(日本), 1953, 10: 1
- [4] Motoyama T. 高分子化学(日本), 1954, 11: 23
- [5] Hirai T, Maruyama H, Suzuki T. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45: 1849
- [6] Peppas N A, Merrill E W. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1976, 14: 441
- [7] Peppas N A, Merrill E W. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20: 1457
- [8] Watase M, Nishinari K. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1985, 23: 1803
- [9] Lozinsky V I, Vainerman E S, Domotenko LV, et al. *Colloid & Polym Sci*, 1986, 264: 19
- [10] 李希明, 刘成杰, 陈文明等. 高分子学报, 1989, (5): 519
- [11] Yamaura K, Katoh H, Tanigami T, et al. *J Appl Polym Sci* 1987, 34: 2347

- [12] Ohkura M, Kanaya T, Kaji K. *Polymer*, 1992, **33**(17): 3686
- [13] Cha W I, Hyon S H, Ikada Y. *Makromol Chem*, 1992, **193**: 1913
- [14] Watase M, Nishinari K. *Makromol Chem*, 1985, **186**: 1081
- [15] Liu M Z, Cheng R S, Qian R Y. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1995, (in Press)
- [16] Matsumoto M, Ohyanagi Y. 高分子化学(日本), 1960, **17**: 191
- [17] 柳明珠, 吴靖嘉, 巨育红, 兰州大学学报(自然科学版), 1991, **27**: 7
- [18] Takigawa T, Urayama K, Masuda T. *J Chem Phys*, 1990, **93** (10): 7310
- [19] Wu S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1989, **27**: 723

INVESTIGATION OF SWELLING PROPERTY OF POLY (VINYL ALCOHOL) HYDROGEL

LIU Mingzhu, CHENG Rongshi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract On the basis of previous investigation of concentration dependence of cryogenic gelation for aqueous solution of poly (vinyl alcohol) (PVA), the physical hydrogels with high water content were prepared by freezing and thawing to the PVA aqueous solution. The properties of the hydrogels in distilled water have been investigated. A swelling kinetic equation was proposed:

$$Q_t = Q_e - (Q_e - Q_0) / e^{kt}$$

This equation fits the experimental results. A quantitative relationship between equilibrium swelling ratio and the solution concentration was also obtained: $Q_e = 60.3 - 4.45 \times 10^2 C$. It was found that equilibrium swelling ratio Q_e , dissolution amount W of the hydrogels and the times N of freezing-thawing cycles followed the power laws: $Q_e \propto N^{-2}$; $W \propto N^{-\beta}$, as $N \leq 5$. By comparing the results of this work with that of previous paper, we found that Q_e , reflected the intermolecular hydrogen bonding cohesive entanglement of concentrated solution of PVA and $[\eta]$, described the intramolecular hydrogen bonding cohesive entanglement in dilute solution of PVA are equal in value.

Key words Poly (vinyl alcohol), Hydrogel, Swelling ratio, Hydrogen bonding, Entanglement