

化学交联聚乙烯醇(PVA)水凝胶的合成、表征及溶胀特性*

李文波¹ 薛 锋¹ 程镭时^{1,2**}

(¹华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640) (²南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 用环氧氯丙烷作交联剂,制备了一种聚乙烯醇(PVA)水凝胶.用 FTIR 和 GPC 方法对其结构作了表征.在干凝胶中逐步加水使其溶胀,通过差示扫描量热(DSC)方法测量溶胀水凝胶中不同状态水的含量变化来研究凝胶的溶胀特性.结果表明,当水进入干凝胶网络后首先与网络链上的亲水基团通过氢键的结合形成非冻结水,非冻结水与干凝胶的比值为 0.20.非冻结水饱和之后,额外再加入的水渗入网络空间,同步形成冻结水与自由水两种状态直至达到平衡溶胀为止.

关键词 水凝胶, 表征, 差示扫描量热法, 溶胀

聚合物水凝胶是由化学交联键或物理作用力形成的三维网络聚合物,其特性是能够吸收溶剂水而溶胀.聚乙烯醇(PVA)水凝胶由于毒性低、生物相容性好等特点^[1],它在生物、医学、微生物、渔业、食品等领域都有广泛的应用^[2],因而最早引起人们的关注.PVA 水凝胶的制备方法主要分为物理交联法(冰冻-熔融法^[3~6]与冰冻-真空脱水法^[7,8])与化学交联法(化学试剂交联^[9~12]与辐射交联^[13,14])两种.随后,各种不同基体的水凝胶应运而生,文献报道较多的是 *N*-乙基-2-吡咯烷酮^[15,16]、 β -葡聚糖^[17~19]的均聚物或共聚物合成的水凝胶.

在对水凝胶制备、性能研究的同时,研究者们采用各种不同分析手段对水凝胶中水的存在状态也做了大量的研究,如核磁共振(NMR)^[20~23],傅立叶红外光谱(FTIR)^[24,25],差示扫描量热(DSC)^[15,16,26~28]等.得到的共识是,溶胀水凝胶中的溶剂水可以区分为自由水、可冻结结合水以及非冻结水 3 种状态.从冰冻水凝胶的加热 DSC 热流曲线所得水的熔融焓可以计算自由水与可冻结结合水的含量.但是对水凝胶从干胶开始吸水直至达到溶胀平衡这一基本过程中,水凝胶里水的状态是怎样变化的还缺乏定量的了解.本工作用环氧氯丙烷作为交联剂,制备了一种聚乙烯醇(PVA)水凝胶,再用 DSC 技术对水凝胶在溶胀过程中水的状态的变化进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乙烯醇(PVA-124),广州市医药公司商品;氢氧化钾(KOH),分析纯;环氧氯丙烷(EPI),分析纯.美国 Nicolet 公司 760 型傅立叶变换红外光谱(FTIR);美国 TA 公司 2910 型调制差示扫描量热仪(MDSC);日本 Waters 公司凝胶渗透色谱仪(515 泵,717 进样器,2410 检测器)(GPC).

1.2 实验方法

1.2.1 水凝胶制备 配置 10% 的 PVA 水溶液 100 g,缓慢滴加 7 g 的 EPI,随后加入 KOH 约 4 g (事先配置成溶液),搅拌混匀后将其置于锥形瓶中,让其在室温下反应 2 天,然后取出,用 60℃ 的去离子水洗涤直至洗液呈中性,得到完全透明的水凝胶.将水凝胶放置在 60℃ 真空烘箱中干燥至恒重.然后将干水凝胶置于去离子水中溶胀不同的时间得到不同含水率(即不同溶胀比)的 PVA 水凝胶,凝胶的含水率(w_e)定义为 $w_e = \frac{W_h - W_g}{W_g}$,式中 W_h 水凝胶的重量, W_g 为干胶的重量.含有水的水凝胶的重量溶胀比则为 $Q_w = \frac{W_h}{W_g} = \frac{1}{1 - w_e}$.

1.2.2 红外测试 PVA 采用溶液浇铸成膜,干胶采用粉末 KBr 压片共研磨法进行傅立叶红外光谱测试,扫描次数 32,分辨率 4 cm^{-1} .

1.2.3 DSC 测试 分别称取不同含水率的

PVA 水凝胶约 10 mg, 密闭于 DSC 测试用的液体样品盘中, 作差热扫描分析. 水凝胶试样先在 DSC 仪上冻结至 -40°C , 然后以 2 K/min 的升温速率开始扫描到 40°C . 扫描在 N_2 氛围下进行, 其流量为 100 mL/min .

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的表征

首先对原始聚乙烯醇试样作了凝胶色谱的分析, 所得结果如图 1. 该试样在水溶液中呈现双峰, 指示聚乙烯醇在测试条件下产生了显著的自缔合, 所形成的缔合团簇的重量分数为 0.207. 表 1 列出了对两个峰分别作分子量计算的结果, 计算时按 PEG 和 PEO 的校准关系. 从表 1 的结果可见, 缔合团簇 (Peak1) 的分子量约是线型 PVA (Peak2) 分子量的 40 倍.

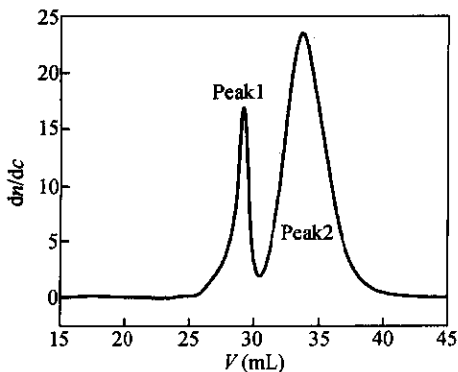


Fig. 1 The GPC profile of polyvinyl alcohol in water

Table 1 GPC measurement results

PVA	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_p \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Area fraction
Peak1	110.9	189.6	98.8	1.71	0.207
Peak2	2.7	5.4	4.4	2.01	0.793

团簇与线型聚合物两者合计, 用 GPC 测试结果的峰值, 按

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_w &= \sum_i \omega_i M_{p,i} \\ \frac{1}{\langle M \rangle_n} &= \sum_i \frac{\omega_i}{M_{p,i}} \quad (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (1)$$

计算 PVA 试样的整体表现重均与数均分子量, 除以试样中重复结构单元的分子量, 得到 PVA 试样的重均聚合度为 5440, 数均聚合度为 1250. 测量 PVA 试样在水溶液中的特性粘 $[\eta] = 138\text{ mL/g}$, 计算得到粘均聚合度为 2560.

聚乙烯醇水凝胶在水中的重量平衡溶胀比 $Q_w = 2.84$, 换算成体积平衡溶胀比 (PVA 比重为

1.11) $Q = 3.04$. 利用 Flory 平衡溶胀方程

$$\frac{M_c \cdot (0.5 - \chi_1)}{\rho_2 \cdot V_1} = Q^{5/3} \quad (2)$$

估算相邻两交联点的平均分子量 M_c 为 712, 相当于 16 个重复结构单元. 这样, 从 GPC 所得的数均聚合度估计, 平均每条分子链上有 78 个交联点.

实验测得的 PVA 水凝胶的交联度为 $1/M_c = 1.4 \times 10^{-3}$, 这个数值大大低于全部环氧氯丙烷进行交联反应所应得的理论值 (大约为 1.14×10^{-2}). 由于化学交联 PVA 凝胶的形成, 即产生交联反应的条件是环氧氯丙烷与 PVA 的反应必须在分子间发生, 而不可避免的两者的反应也会在分子内发生 (较低的反应温度和较高的溶液粘度不利于分子的扩散使这种反应的可能性更大), 使大部分环氧氯丙烷没有发挥交联剂的作用, 从而导致实际的交联度大大低于理论值.

聚乙烯醇-EPI 干水凝胶 (a) 和原始聚乙烯醇 (b) 的红外光谱图分别画在图 2 上. 在光谱谱图 (a)、(b) 中, $3437, 3319\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是 PVA-EPI 干凝胶、PVA 中的 O—H 伸缩振动的吸收峰, 且为强吸收, 说明聚合物具有很强的亲水性. 光谱 (b) 中 1095 cm^{-1} 处是 C—O—C 的不对称伸缩振动, 而在光谱 (a) 中, 由于有新醚基生成, 此处的吸收峰变宽. 光谱 (a) 在 $780 \sim 750\text{ cm}^{-1}$ 间不存在明显的吸收峰, 说明参加反应的 EPI 中的一 Cl 基本上被取代, 并且反应产物中没有残留的 EPI.

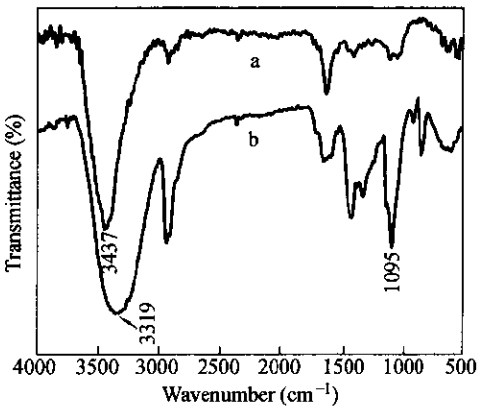


Fig. 2 FTIR spectra of PVA and PVA-EPI dried gel

2.2 水凝胶中水的状态

各个含水率不同的水凝胶经冻结后从冻结温度 -40°C 开始, 以 2 K/min 的升温速率作 DSC 扫描到 40°C 所得升温曲线如图 3 (a). 在此温度区间, DSC 升温曲线反映的是试样中所含冻结水的

吸热熔融而产生的热流.从图 3(a)可以清楚看到,当干胶试样中加入了少量水,例如含水率等于 0.107 时,DSC 升温扫描曲线没有明显的吸热峰的存在,仅仅表现出试样的等压热容没有改变.这说明所加入的水全部与网链形成了水合物.水合物中的水不能冻结,称之为非冻结水.

当含水率大于 0.107 后,开始出现冰冻水的熔融峰.将含水率介于 0.204 ~ 0.378 之间的试样

发生相转变的区域放大,如图 3(b)所示.图中曲线出现两个明显的熔融峰,这表明 PVA-EPI 水凝胶中至少存在两种状态的冰冻水,即自由水与可冻结结合水,分别以 Peak1 和 Peak2 表示.随着含水率的进一步增大,两种冰冻水的熔融峰重叠在一起,这可能由于两者的相转变温度靠近有关.表 2 给出了 Peak1 和 Peak2 对应的水的相转变温度与相转变焓.

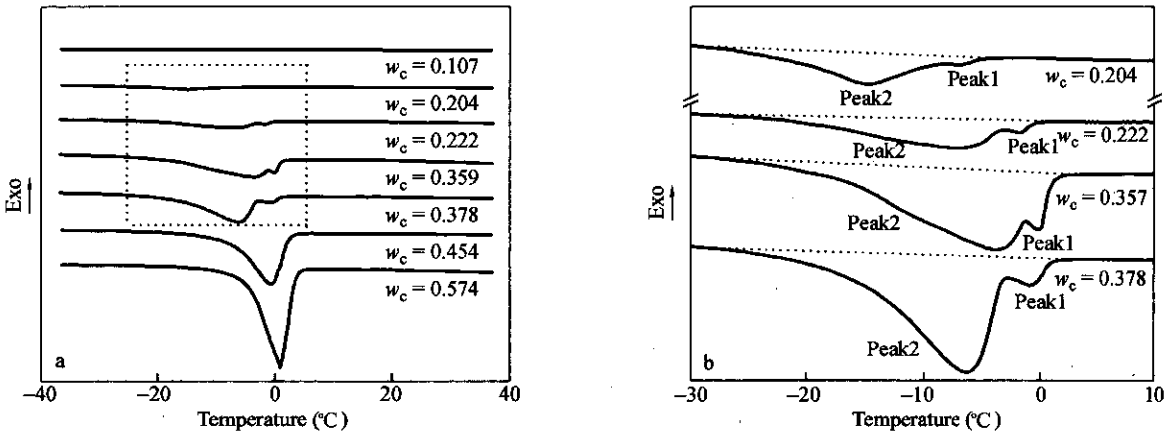


Fig. 3 DSC heating curves of PVA-EPI hydrogels with different water content (heating rate = 2 K/min)
a) Original thermogram; b) Enlarged thermogram

Table 2 Characteristics and phase transition temperatures of PVA-EPI hydrogels

Sample	w_c	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔH_{m1} (J/g) (swollen gel)	ΔH_{m2} (J/g) (swollen gel)
VI-107	0.107	—	—	—	—
VI-204	0.204	-9.9(-7.1)	-21.5(-14.7)	1.19	11.58
VI-222	0.222	-3.3(-1.8)	-19.4(-7.0)	2.03	20.56
VI-359	0.359	-3.0(-0.02)	-16.7(-6.6)	6.06	67.61
VI-378	0.378	-2.6(-0.85)	-15.8(-6.3)	6.89	75.94
VI-454	0.454	-7.3(-0.77)		113.4	
VI-574	0.574	-4.4(0.85)		163.8	

Note: The two temperatures related to T_1 and T_2 correspond to the onset and peak temperature of DSC melting curves

不同状态下的冰冻水的重量(W_{in})(包括自由水的重量(W_n)与可冻结结合水的重量(W_e))可以通过关系式

$$W_{in} = W_s \Delta H_{mn} / \Delta H_{on} \tag{3}$$

计算.式中 W_s 是溶胀水凝胶的重量, ΔH_{mn} 是升温过程中样品在 Peak1 与 Peak2 时的熔融焓,下标 n 表示水的不同状态, ΔH_{on} 是水在不同温度下的熔融焓,按式

$$\Delta H_0(T) = \Delta H_0(T = 273\text{ K}) - \int_T^{273} \Delta C_p dT \tag{4}$$

计算, ΔC_p 是过冷水与冰的热容差, $\Delta H_0(T = 273\text{ K}) = 333.5\text{ J/g}$.

Peak1 和 Peak2 部分由于峰型的不对称,因此

我们简单地利用直线在两峰之间的最低点将 Peak1 和 Peak2 分开.这样做虽然对自由水与可冻结结合水含量的估算有一点影响,但对非冻结水的值几乎没有影响.非冻结水的重量(W_n)通过水的总重量减去冻结水的量求得.

$$W_n = W_h - \sum_i W_{in} \quad (i = 1, 2) \tag{5}$$

根据式(3) ~ (5)计算得到不同含水率 PVA-EPI 水凝胶试样中各种状态水的重量,结果列于表 3,表 3 同时给出了水凝胶试样以及所含干胶的重量.

不同含水率的水凝胶中非冻结水的质量(W_n)与水的总质量(W_h)的比值(W_n/W_h)以及与干胶的质量(W_g)的比值(W_n/W_g)如图 4 所示.

Table 3 Weights of different states of water in hydrogels with different water content

	W_s	W_h	W_g	W_n	W_d	W_a
VI-107	12.16	1.30	10.86	—	—	1.30
VI-204	10.98	2.24	8.74	0.041	0.42	1.78
VI-222	10.44	2.32	8.12	0.064	0.67	1.58
VI-359	8.12	2.92	5.20	0.147	1.72	1.05
VI-378	9.14	3.46	5.68	0.190	2.17	1.10
VI-454	9.54	4.33	5.21		3.26	1.07
VI-574	9.18	5.27	3.91		4.49	0.78

从表 3 与图 4 可以看出,当试样含水率低于 20% 时,PVA 水凝胶中的水几乎全是非冻水.而随着试样中含水率的增加,PVA 水凝胶的自由水、可冻结结合水的含量随之增加,也使得样品中的总的冻结水的含量大幅增加.而后,随着水的含量的进一步增加,自由水越来越成为水凝胶中水的主要成分,其余两种水的含量越来越少,到溶胀平衡时,水凝胶中的自由水的含量达到饱和值.而从非冻结水与干胶的比值这个数据来看,基本上是一个接近于 0.20 的常数,这说明 PVA 水凝胶中的非冻结水的量(相对于高聚物本身来说)其实是不变的.实验中观测到冰冻水中可冻结结合水与自由水几乎是同步产生的,只是随着含水率的变化,两者的比例有所不同.

因此,对于 PVA 水凝胶的溶胀过程可以描述为当水逐步渗入 PVA 干胶网络体系时,首先与其中的极性基团(例如—OH)以氢键结合形成非冻结水,而且它们之间的作用是比较稳定的, W_n/W_g 约为 0.20.当这种相互作用达到饱和以后,随后进入网络的水则形成不同状态的冰冻水,主要以可冻结结合水与自由水的形式存在.

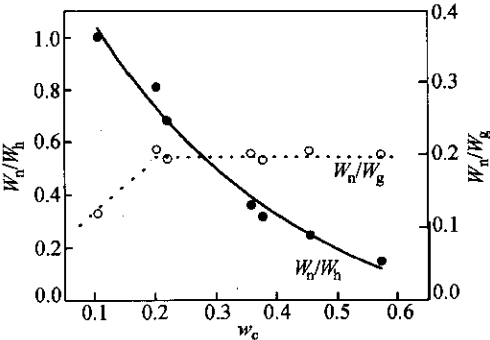


Fig. 4 Weight ratios of non-freezing water (W_n) to total water (W_t) and to dry gel (W_g) in PVA-EPI hydrogels

REFERENCES

1 Nambu M. *Polymer Process Jpn*, 1983, 19: 523 ~ 528

2 Yashida R. *J Biomater Sci Polym Edn*, 1991, 3: 155 ~ 162

3 Watase M. *J Chem Soc Jpn*, 1983, 9: 973 ~ 980

4 Lozinsky V I, Vainerman E S, Domotenko L V. *Colloid & Polym Sci*, 1986, 284: 19 ~ 28

5 Toshikazu T, Hisahiko K, Kenji U, Toshiro M. *Polymer*, 1992, 33: 2334 ~ 2339

6 Huang Guanglin(黄光琳), Feng Yuding(冯雨丁), He Jianye(贺建业). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1993, (6): 316 ~ 320

7 Watase M, Nishinari K, Nambu M. *Polym Commun*, 1983, 24: 52 ~ 61

8 Feng Li(冯力). *Chemistry(化学通报)*, 1986, (5): 30 ~ 34

9 Jiang B. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 783 ~ 791

10 Chen K C, Lin Y F. *Enzy & Micro Techn*, 1994, 16: 79 ~ 83

11 Ying A, Toshiki K, Kenji H, Hirofusa S I, Hajime Y I. *Polymer*, 1995, 36: 2297 ~ 2301

12 Zeng You(曾尤), Wang Ruichun(王瑞春), Zhou Benlian(周本廉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 363 ~ 367

13 Zhao Xin(赵新), Cui Jianchun(崔建春), Liu Duoming(刘多明), Li Cui(李崔). *Polymer Materials Sci & Eng(高分子材料科学与工程)*, 1994, 10(1): 54 ~ 57

14 Bodugoz H, Pekel N, Guven O. *Radiation Phys & Chem*, 1999, 55: 667 ~ 671

15 McBrierty V J, Quinn F X, Keely C. *Macromolecules*, 1992, 25: 4281 ~ 4284

16 Ahmad M, Huglin M. *Polymer International*, 1994, 33: 273 ~ 277

17 Moriyama K, Yui N. *J Controlled Release*, 1996, 42: 237 ~ 248

18 Chiu H C, Wu A T, Lin Y F. *Polymer*, 2001, 42: 1471 ~ 1479

19 Kim S H, Won C W, Chu C C. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40: 183 ~ 190

20 Bastow T J, Hodge R M, Hill A J. *J Membrane Sci*, 1997, 131: 207 ~ 215

21 McBrierty V J, Martin S J, Karasz F E. *J Molecular Liquids*, 1999, 80: 179 ~ 205

22 Hirata Y, Miura Y, Tanaka S, Nakagawa T. *J Membrane Sci*, 2000, 176: 21 ~ 30

23 Capitani D, Mensitieri G, Porro F, Proietti N, Segre A L. *Polymer*, 2003, 44: 6589 ~ 6598

- 24 Guan Y, Shao L, Yao K. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61:393 ~ 400
- 25 Muta H, Ishida K, Tamaki E, Satoh M. *Polymer*, 2002, 43:103 ~ 110
- 26 Shibukawa M, Aoyagi K, Sakamoto R, Oguma K. *J Chromatography A*, 1999, 832:17 ~ 27
- 27 Qu X, Wirsén A, Albertsson A C. *Polymer*, 2000, 41:4589 ~ 4598
- 28 Baba T, Sakamoto R, Shibukawa M, Oguma K. *J Chromatography A*, 2004, 1040:45 ~ 51

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SWELLING OF A CHEMICALLY CROSS-LINKED PVA HYDROGEL

LI Wenbo¹, XUE Feng¹, CHENG Rongshi^{1,2}

(¹ College of Material Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A poly(vinyl alcohol) hydrogel was prepared by coupling poly(vinyl alcohol) with epichlorohydrin as cross-linking agent. The structure of the hydrogel was characterized by FTIR and GPC techniques. Various amounts of water were added into the dry gel to swell it and the quantity of water in various states in the partially swollen hydrogel were determined by differential scanning calorimeter technique. The analytical results indicate that the water introduced into the dry gel first combines with the hydrophilic groups of the network chains through hydrogen bond forming non-freezable water. The ratio of the non-freezable water to dry gel in the hydrogels is about 0.20. After the non-freezable water is saturated, the additional water penetrates into the network space and forms simultaneously both in the freezable and free water states until reaching equilibrium swelling.

Key words Hydrogel, Characterization, Differential scanning calorimeter, Swelling