

多孔 PVA 水凝胶的组成、形貌及泊松比等力学性能研究*

吕鹤翔¹ 郑裕东^{1**} 孟昊业¹ 徐曼琼² 郭兴敏¹

(¹北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083) (²清华大学航空航天学院 北京 100084)

摘 要 制备了不同含量的纯聚乙烯醇(PVA)水凝胶和不同表面活性剂含量的多孔 PVA 水凝胶,采用数字散斑测量其泊松比,并使用电镜和显微镜观察其微观结构,探讨了纯 PVA 水凝胶与多孔 PVA 水凝胶组成、微观结构、泊松比、压缩模量和体积模量的变化及相互关系.研究发现,采用表面活性剂成孔,反复冷冻成型制备的闭孔结构水凝胶,其泊松比随应力应变增加而减小,随 PVA 含量增加而泊松比值减小,随表面活性剂含量增加,孔径变大,泊松比值减小.PVA 水凝胶泊松比值与压缩模量和体积模量的比值成正比.

关键词 泊松比,多孔水凝胶,聚乙烯醇,表面活性剂

一般地,人们采用拉伸模量、压缩模量(或杨氏模量 E),剪切模量(G)、本体模量(B)和泊松比(ν)来描述材料的弹性行为.法国数学家西蒙·泊松将泊松比定义为材料在特定方向上受到拉伸时的横向应变(ϵ_x)与纵向应变(ϵ_y)比值的负值,即 $\nu = -\epsilon_x/\epsilon_y$,其物理意义为试样伸缩变形时的体积变化.泊松比越小,拉伸变形中体积变化即膨胀越大.对各向同性的线弹性材料而言,以上 4 个常数是互相依赖的,其关系见方程(1)、(2)^[1].

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (1)$$

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (2)$$

绝大部分材料的泊松比是正值,约为 $1/3$ ^[2,3].但从热力学角度讲,材料的泊松比可以为负(即受拉伸时材料在弹性范围内发生横向扩张,而受压缩时横向反而发生收缩).1987 年, Lakes 教授^[3]首次在 Science 上发表文章介绍了负泊松比聚氨酯泡沫塑料.负泊松比材料可以分为多孔状负泊松比材料——包括泡沫(foam)材料和蜂巢状(honeycomb)结构材料,如 Caddock 和 Evans 就发现某些通过特殊加工方法得到的微孔材料呈各向异性,在某些方向上具有负泊松比效应^[4];魏高原和 Edwards 在理论上分析了当复合材料中分散相的体积分数超过某临界值且分散相的杨氏模量与基体的杨氏模量之比在某一范围内时,材料具有负泊松比效应^[5,6];Bowick 等通过蒙特卡洛方法(Monte Carlo)发现微观结构类似于鱼网状的二维

结晶膜具有 -0.37 的泊松比值^[7].这些研究均表明特殊的内凹型孔洞结构或内凹型分子排列结构与材料的负泊松比效应有关^[8,9].

生物医用材料的泊松比对其应用有很重要的意义.如具有负泊松比效应的人工椎间盘可消除当受压弯曲时体积膨胀压迫中枢神经的现象^[10];泊松比为负值的人造血管,在血液流动的剪切力作用可以使血管壁增厚而增加其耐用性^[11,12].随着负泊松比材料研究的不断深入,泊松比值的准确测定越来越受到广大研究者的关注.

20 世纪 50 年代,聚乙烯醇(PVA)水溶液的凝胶化现象最早被注意到.由于 PVA 水凝胶除了具备一般水凝胶的性能外,特别具有毒性低、机械性能优良(高杨氏模量和高的机械强度)、吸水量高和生物相容性好等优点,因而倍受青睐^[13,14].具有生物相容性的拉胀水凝胶能有效地抵抗剪切力的作用,提高弹性模量、抗缺口性能、抗断裂性能以及材料的回弹韧性,其剪切模量、储能模量、静态模量均随着负泊松比效应的增加而提高,可以作为血管、神经、软骨、椎间盘、肌肉韧带等软组织仿生植入修复材料,更好地与生物组织匹配和实现生理功能,还可用于体内导管、血液透析膜、手术缝线等临床应用^[15].但目前国内外很少有针对其泊松比的研究.

为实现水凝胶的负泊松比效应,根据负泊松比材料的微观结构、形变机理,本文采用表面活性剂成孔,反复冷冻成型,制备了闭孔结构的多孔水

* 2008-10-22 收稿,2009-02-13 修稿.国家自然科学基金项目(基金号 50773004)、国家科技支撑项目(项目号 2006BAI15B08)和北京科技大学国家级材料实验教学示范中心资助项目;** 通讯联系人,E-mail: zhengyudong@mater.ustb.edu.cn

凝胶,研究了不同条件下水凝胶泊松比的变化规律及其与模量的关系,比较不同 PVA 含量的纯 PVA 水凝胶和不同表面活性剂含量的多孔 PVA 水凝胶的结构和性能,采用数字散斑测量其泊松比^[16],并使用电镜和显微镜观察其微观结构,探讨纯 PVA 水凝胶与多孔 PVA 水凝胶微观结构、泊松比、压缩模量和体积模量的变化及相互关系。

1 实验部分

1.1 原料

制备聚乙烯醇水凝胶所采用的聚乙烯醇(PVA)是由北京西四化工原料有限公司提供,型号为 1799 型,聚合度 1750 ± 50 ,醇解度为 99.9%。表面活性添加剂选用辛基酚聚氧乙烯醚(OP),由北京化友工贸有限公司提供。

1.2 多孔水凝胶的制备

把不同配比的 PVA 和 OP 放入烧杯中,加上离子水,高温高压下溶解 1.5 h。得到的溶液倒入模具中,用冷冻-解冻法成型。用 KQ3200DV 型数控超声波清洗器对试样进行清洗,使试样中的 OP 溶于水中,再冷冻干燥(FD-1 型冷冻干燥机),得到多孔水凝胶。

1.3 多孔水凝胶的力学性能测试

参照国家标准 GB/T 18942.2-2003 高聚物多孔材料压缩应力应变特性测定的实验标准把 PVA 水凝胶制成 $\phi 30 \times 30$ mm 的圆柱体,使用万能力学试验机(WDS-5)测得多孔 PVA 水凝胶的位移-载荷曲线。采用数字散斑的方法测量 PVA 水凝胶的泊松比。将待测物件喷漆,在微机控制电子万能试验机(WDS-5)上进行压缩试验控制压缩速度为 2 mm/min,用 CCD 拍下压缩过程中散斑变化图片,并可得位移-载荷曲线,当两点取的足够接近时由公式(3)计算压缩模量。把试样放入一个底部密闭的套管中进行压缩,其体积的变化量就等同于高度的变化量,由公式(4)计算其体积模量。利用相关软件计算出相邻两张图片散斑的位移情况,计算泊松比,具体计算方法在其它文章中讨论。

$$E = \sigma_y / \epsilon_y = \Delta F \cdot h / (s \cdot \Delta h) \quad (3)$$

$$B = \sigma_y / \frac{\Delta V}{V_0} = \Delta F \cdot h / (s \cdot \Delta h) \quad (4)$$

其中 σ_y 为垂直方向的应力; ϵ_y 为垂直方向的应变; s 、 h 和 V_0 分别为圆柱体的横切面积、高和体积; ΔV 为体积变化量; ΔF 和 Δh 分别为位移-载荷曲线上两点之间的载荷变化量和位移变化量。

1.4 多孔水凝胶的微观形貌观察

用切片机将 PVA 水凝胶试样切成厚度为 0.2 mm 的薄片,放到载玻片上,在生物显微镜上观察,并拍下偏光显微照片。将不同的 PVA 水凝胶试样截断,冷冻干燥后,表面喷金,采用 SS-550/s ERVO(日本)扫描电子显微镜进行观察,并拍摄电镜照片。

2 结果与讨论

2.1 纯 PVA 水凝胶的泊松比及其压缩模量、体积模量

图 1 为采用数字散斑技术测得的不同 PVA 含量水凝胶的泊松比。由图 1 可以看出随着应力和应变的增加,PVA 水凝胶的泊松比呈下降趋势。并且随着 PVA 含量增加水凝胶的泊松比下降。

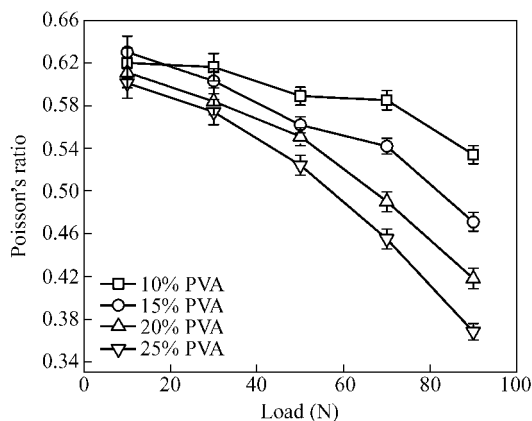


图 1 Relationship between Poisson's ratio and load for PVA hydrogels with different concentrations

由图 1 得到的实验结果说明 PVA 含量越高,其泊松比越小,其变化规律符合高分子形变理论。泊松比的大小反映了材料抵抗形变的能力,根据高分子形变理论^[1],单位体积内含高分子链越多,分子链之间缠绕越紧密,其链段的活动空间越小,形变越小,导致泊松比越小。图 2 为不同 PVA 含量水凝胶的电镜照片。PVA 水凝胶在反复冷冻熔融过程中,由于 PVA 分子的重排和结晶,形成了条带状网络结构的微观形貌^[17]。由图 2(a)可以看出,当 PVA 含量为 10% 时,条带比较粗,宽度约为 5~8 μm ,其周围的空隙也较多,网络结构较疏松;当 PVA 含量为 15% 时,条带较细,宽度约为 1~3 μm ,周围空隙较小,网络结构比较致密(见图 2b),说明在水凝胶网络中,随 PVA 含量的增加,其分子堆积的紧密程度增加和活动间隙的减少,从而导致其抵抗形变的能力提高,泊松比值减小。另外

从图中可以看出随 PVA 含量的增加凝聚态也发生了变化,图 2(b) 中的取向性更加明显,所以我们用 DSC 法对不同 PVA 含量水凝胶的结晶度进行了测量,得到 10%、15% 和 20% PVA 水凝胶的结晶度分别为 0.272、0.284 和 0.301. 说明随着 PVA 含量的增加,其结晶度上升,分子链排列更规整导致其取向性增加. 结晶度的增加也会导致 PVA 水凝胶泊松比值降低.

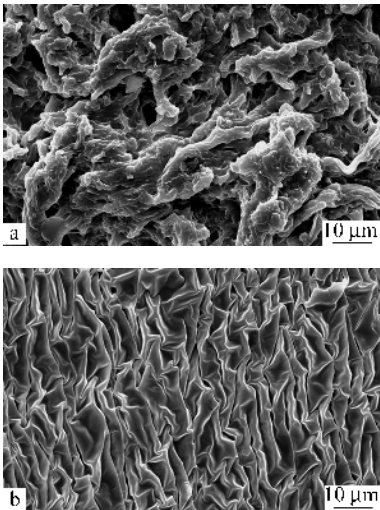


图 2 SEM images of pure PVA hydrogels with different PVA concentrations
a) 10% PVA ; b) 15% PVA

图 3 为不同 PVA 含量水凝胶的压缩模量变化曲线. 可以看出随着应力应变的增加 PVA 水凝胶的压缩模量呈上升趋势. 并且 PVA 含量越高其压缩模量越大.

图 4 为 20% PVA 水凝胶的体积模量变化曲线. 由图可知 PVA 水凝胶的体积模量随应力应变的增加逐渐提高,开始阶段增加幅度较大,应变较

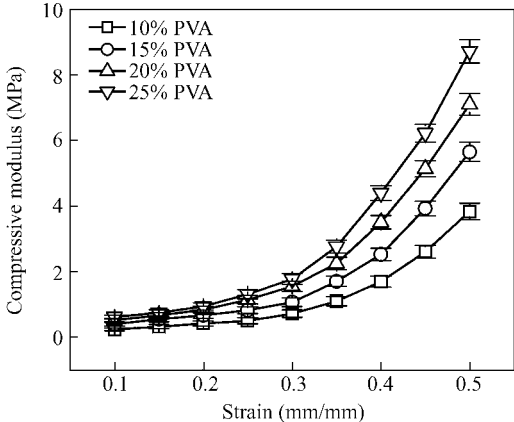


Fig. 3 Compressive modulus versus strain with different PVA concentrations

大时上升速度逐渐减小,并最终可能达到定值.

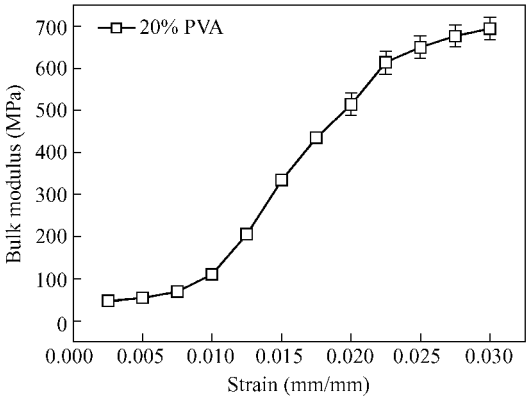


Fig. 4 Bulk modulus versus strain of PVA hydrogel

对于同一个样品,其压缩模量随着应力应变的增加而增加,而体积模量在应变很小的范围内达到定值,泊松比随着压缩模量的增加而逐渐降低. 由经典公式 $E = 3B(1 - 2\nu)$ 可知 E/B 越大 ν 越小,这与实验结果是一致的,由此我们可以假设 PVA 水凝胶的泊松比与 E/B 呈相反的变化规律. 由图 3 可以看出 PVA 含量越高,压缩模量越大,其泊松比下降速度越快. 这是由于当 PVA 含量高时分子链排列更紧密. 受力时,其链段的活动空间较小,形变较小,导致泊松比值相应减小.

2.2 多孔 PVA 水凝胶的泊松比及其压缩模量

图 5 是 PVA 含量为 15% 的多孔水凝胶显微镜照片. 图 5(a) 为纯 PVA 水凝胶的显微镜照片,从照片上可以看出纯 PVA 水凝胶无明显的孔隙. 图 5(b) 和 (c) 为加入 OP 后的 PVA 水凝胶,内部出现了多孔结构. 由此还可以看出 PVA 与 OP 质量比为 2:1 的水凝胶所形成的孔小于 PVA 与 OP 质量比为 1:1 的水凝胶所形成的孔. 图 6 是其孔径的分布情况. 随着表面活性剂 OP 含量的增加,试样的孔径越大. PVA 与 OP 质量比为 2:1 的水凝胶孔径主要分布在 0.2 ~ 0.3 mm 之间, PVA 与 OP 质量比为 1:1 的水凝胶孔径主要分布在 0.5 ~ 0.7 mm 之间,并且孔径分布更均匀.

图 7 是不同 OP 含量的 15% PVA 水凝胶载荷-泊松比曲线. 可以看出,多孔 PVA 水凝胶的泊松比随着应力和应变的增加呈下降趋势. 在 PVA 含量相同的情况下, PVA 与 OP 质量比为 1:1 的水凝胶泊松比,小于 PVA 与 OP 质量比为 2:1 的水凝胶,纯 PVA 水凝胶泊松比最大. OP 含量越高,孔径越大,其泊松比越小. 通过本实验获得的规律可以预见,随着 PVA 水凝胶内部孔径增大,泊松比

逐渐降低,这为最终获得负泊松比效应的拉胀水凝胶提供了进一步制备以及改性的思路 and 实验依据.



Fig. 5 Microscopical picture of pure PVA hydrogels and PVA/OP hydrogels
a) Pure PVA hydrogels ; b) PVA:OP = 2:1 ; c) PVA:OP = 1:1

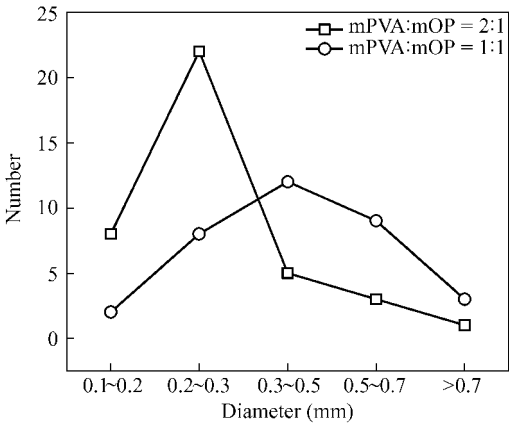


Fig. 6 Distributing of aperture size in porous PVA hydrogels

由图 8 可以看出多孔 PVA 水凝胶的压缩模量随着应力和应变的增加呈上升趋势.OP 含量越多,孔隙率越大,其压缩模量越小.

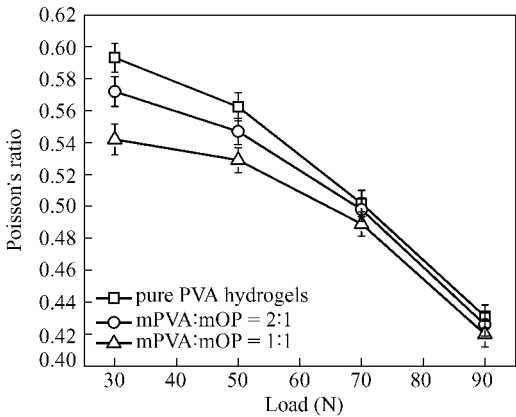


Fig. 7 Relationship between Poisson's ratio and load for PVA hydrogels with different OP content

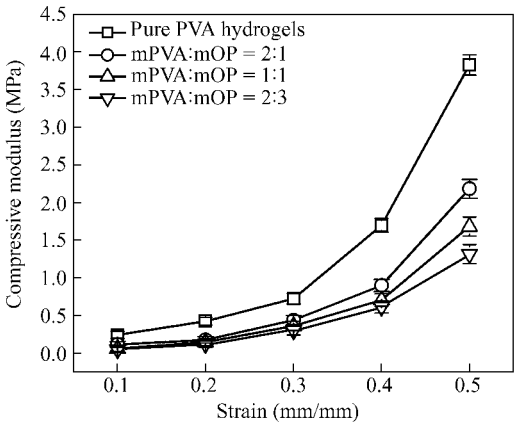


Fig. 8 Relationship between compressive modulus and strain with different OP content

由以上结果可知 OP 含量越高,孔径越大,其泊松比越小,而其压缩模量也越小.可能与孔径对体积模量的影响大于对压缩模量的影响有关,所以随着孔径增加, E/B 增大,导致泊松比减小.

3 结论

采用表面活性剂成孔,反复冷冻成型制备的闭孔结构水凝胶,其泊松比和压缩模量、体积模量与水凝胶的应力应变、PVA 含量、表面活性剂含量及所成孔径大小有关.对于相同 PVA 含量和 OP 含量的水凝胶,其压缩模量随着应力应变的增加而增大,体积模量在应变很小的范围内达到定值,泊松比随着应力应变的增加而逐渐降低;对于不同含量的 PVA 水凝胶,PVA 含量越高压缩模量越大,泊松比越小.对于加入不同 OP 含量的多孔 PVA 水凝胶,OP 含量越高,孔径越大,体积模量和压缩模量均下降,而体积模量下降较大,泊松比减小.

REFERENCES

1 He Manjun(何曼君),Chen Weixiao(陈维孝),Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shang Hai(上海):Fu Dan University Press(复旦大学出版社),1990.322 ~ 343

2 Evans K E,Alderson K L,Fitzgerald A. J Mater Sci,2000,35 :4039 ~ 4047

3 Lakes R S. Science,1987,235 :1038 ~ 1040

4 Caddock B D,Evans K E. J Phys D :Appl Phys,1989,22 :1877 ~ 1883

5 Wei G Y,Edwards S F. Physica A,1998,258 :5 ~ 10

6 Wu Hongmei(吴红枚),Wei Gaoyuan(魏高原). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2) :201 ~ 207

7 Bowick M,Cacciuto A,Thorleifsson G,Travesset A. Phys Rev Lett,2001,87(14) :8103 ~ 8107

8 Scarpa F,Blain S,Lew T,Perrott D,Ruzzene M,Yates J R. Composites :Part A,2007,38 :280 ~ 289

9 Doyoyo M,Hu J W. J Mech Phys Solids,2006,54 :1479 ~ 1492

10 Wang Y C,Lakes R S. Int J Solids Struct,2002,39 :4825 ~ 4838

11 Alderson A,Evans K E. Phys Chem Miner,2001,28 :711 ~ 718

12 Alderson A,Evans K E,Grima J N,Gatt R,Ravirala N. Mater Sci Eng A,2006,423 :214 ~ 218

13 Bray J C. Biomed Mater Res,1973,7 :431 ~ 443

14 Zheng Y D. J Composite Materials,2007,9 :2071 ~ 2082

15 Yang Xia(阳霞),Yang Ningbo(杨鸣波),Li Zhongmin(李忠明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2) :221 ~ 224

16 Zheng Yudong(郑裕东),Huang Xiaoshan(黄小山),Wei Gangye(魏广叶). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报),2007,12 :112 ~ 116

17 Gu Zhengqiu(顾正秋),Xiao Jiumei(肖久梅),Zhang Xianghong(张湘红). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报),1999,21(1) :40 ~ 43

COMPOSITION AND MICRO-MORPHOLOGY OF POROUS PVA HYDROGELS
AND THEIR POISSON ’S RATIO AND MECHANICAL PROPERTIES

LÜ Hexiang¹, ZHENG Yudong¹, MENG Haoye¹, XU Manqiong², GUO Xingmin¹
(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)
(² College of Aeronautics and Astronautics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In order to obtain the auxetic hydrogels with negative Poisson ’s ratio,porous poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels with different contents of PVA and surfactant (alkylphenol ethoxylates :OP) were prepared by methods of surfactants template and repeatedly freezing-thawing process, according to the microstructure and deformation mechanism of auxetic materials. The Poisson ’s ratio and mechanical properties of porous PVA hydrogels were measured and calculated by digital speckle technique. The microstructure and pore morphology of porous PVA hydrogels were observed by optical and electron microscopy. The interrelation and variation of their parameters, including composition, Poisson ’s ratio, compression modulus, volume modulus of pure and porous PVA hydrogels were compared and investigated. With the increasing of PVA and OP contents, the pore ’s size became larger, and the Poisson ’s ratio of porous PVA hydrogels decreased. The values of Poisson ’s ratio of porous PVA hydrogels were directly proportional to the ratio of the compression modulus and volume modulus of the hydrogels.

Keywords Poisson ’s ratio, Porous hydrogels, Poly(vinyl alcohol), Surfactants