

层状纳米纤维素膜/PVA复合水凝胶的制备与力学性能研究*

谭 珏¹ 郑裕东^{1**} 彭 江² 吴 健¹ 高 爽¹ 田 茹¹ 陈红彦¹

(¹ 北京科技大学材料学院 北京 100083) (² 中国人民解放军总医院骨科研究所 北京 100853)

摘 要 采用叠层复合与物理相分离的方法制备了层状纳米细菌纤维素(BC)膜/聚乙烯醇(PVA)复合水凝胶. 研究了聚乙烯醇的质量百分数、BC膜的复合层数以及制备条件对复合水凝胶力学性能的影响;通过扫描电镜(SEM)观察比较了复合水凝胶中BC膜层与PVA界面结合情况. 结果表明,复合水凝胶的力学性能与PVA的质量百分数和BC膜含水量、BC膜的层数以及制备条件有关. PVA质量百分数较高,流动性变差,界面结合差,导致复合水凝胶力学性能下降. 当PVA质量百分数为15%、BC膜的层数为2层时,在相同的温度和条件下制备的复合水凝胶界面黏结良好,弹性模量、抗拉强度为7.82、1.74 MPa.

关键词 聚乙烯醇, 水凝胶, 纳米细菌纤维素, 力学性能, 界面

聚乙烯醇水凝胶(PVA-H)是水溶性聚乙烯醇(PVA)通过物理交联或化学交联方法形成的半晶态凝胶^[1]. PVA-H有着良好的生物相容性,类似于天然软骨的多孔结构和黏弹性能,与人体组织相似的含水率以及较低的摩擦系数,是一种较理想的组织替代和修复材料^[2,3]. 随着PVA-H在生物医学领域的广泛应用,人们对PVA-H的力学性能提出了越来越高的要求^[4,5],目前已报道可采用多种方法提高PVA-H力学性能,如提高聚乙烯醇的分子量、辐射交联增强、提高结晶度等,但是这些方法仍不能完全满足在医学应用领域上对其综合生物力学性能的要求,此外这些改性方法还易造成PVA-H含水率和渗透性降低等问题^[6,7].

细菌纤维素(BC)是一种由木醋杆菌发酵合成并具有纳米纤维网络结构的纯纤维素凝胶膜,有着高纯度、高结晶度、良好的持水性能和力学性能,以及优异的生物相容性等^[8,9],目前已成为国际上新型生物医用材料的研究热点^[10-14].

近年来,国内外已有报道将分散的纳米细菌纤维素与PVA水凝胶复合,得到综合性能良好的复合材料,可用于心血管、人工角膜和软骨等组织修复^[15,16]. 但是这种无序结构的纳米纤维在水凝胶中存在着很难分散均匀以及结构难以控制的问题. 如果将纳米纤维凝胶膜以叠层方式组装于另一水凝胶基体中,通过控制两者的含水量和结合

状态,可获得结构和增强作用可控的层状复合水凝胶,同时保持高含水量和优异持水性的特点,在生物医学和组织修复领域将有更广泛的应用前景. 目前尚鲜有纳米纤维素凝胶膜与PVA水凝胶复合的类似报道. 如何控制BC和PVA的结构参数和制备条件,将两种凝胶复合得到力学性能良好的层状结构复合水凝胶是本研究的关键和特色. 本工作采用叠层复合与物理相分离的方法制备了层状纳米细菌纤维素凝胶膜/聚乙烯醇复合水凝胶,研究了不同质量百分数的PVA含量、BC膜复合层数,以及不同的复合条件对复合水凝胶的力学性能和结合界面的影响,以期得到良好综合力学性能的复合水凝胶,为其在生物医学领域的进一步应用提供研究基础和实验数据.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚乙烯醇(PVA),型号17-99,由北京有机化工厂生产,纯度>90.0%. 细菌纤维素膜(BC),海南亿德食品有限公司生产,厚度(3±0.1)mm. 氢氧化钠(NaOH),分析纯,北京试剂厂.

1.2 BC膜的预处理

将BC膜浸泡于0.1 mol/L的NaOH溶液中,在100℃的水浴中煮沸至BC膜呈乳白色透明状,除去BC膜中的菌体和残基培养基及杂质;并用去离子水反复浸泡冲洗至PH值为中性,浸泡于

* 2011-05-24 收稿,2011-08-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073024)和北京市科技计划项目(项目号 z111103066611005)资助;

** 通讯联系人, E-mail: zhengyudong@mater.ustb.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11171

去离子水中备用.

1.3 复合水凝胶的制备

将经过预处理后的 BC 膜用过滤纸去除表面水分,分层放置在特制模具中,分别注入质量百分数为 15%、20%、25% 的 PVA 溶液^[6],采用挤压法控制 BC 膜的含水率为 150%~200%. 选择不同质量分数的 PVA 溶液和相同含水率的 BC 膜,以及不同层数的 BC 膜进行叠层复合,得到不同结构的复合溶胶体,其中两者复合工艺分别采用在 90℃ 高温和 20℃ 室温下进行复合,BC 膜复合前分别在 PVA 溶液中预浸渍或不浸渍. 采用循环冷冻-解冻方法对上述复合溶胶进行物理交联和凝胶转变,得到如图 1 所示的层状 BC 膜/PVA 复合水凝胶.

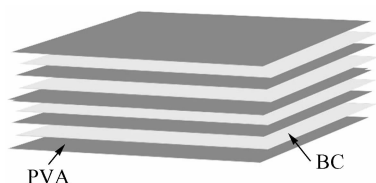


Fig. 1 The schematic diagram of BC/PVA composite hydrogels

1.4 拉伸性能测试

将层状 BC 膜/PVA 复合水凝胶切成长方形条状标准试样,用滤纸吸去表面水分,用微机控制电子力学试验机(WDS 系列,长春市朝阳试验仪器有限公司)对试样进行拉伸性能测试. 参照 GB13022-1991 测试标准,拉伸速度 25 mm/min,计算试样的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率.

1.5 SEM 观察

将层状 BC 膜/PVA 复合水凝胶冷冻干燥 48 h 后,进行表面喷碳,用扫描电镜(日本 JEOL, JSM-5800)观察层状 BC 膜/PVA 复合水凝断面和界面结合处形貌,并拍摄照片.

2 结果与讨论

2.1 复合水凝胶的力学性能

2.1.1 质量百分数和 BC 膜层数对复合水凝胶拉伸性能的影响

PVA 的质量百分数、BC 膜的叠层数,以及不同的制备工艺条件等均影响 BC 膜/PVA 复合水凝胶的力学性能. 图 2 为不同质量百分数的 PVA 溶液与不同层数的 BC 膜复合试样的抗拉强度、弹性模量以及断裂伸长率随 PVA 质量百分变化的柱状图. 如图 2(a) 所示,未复合 BC 膜时,PVA

水凝胶的拉伸强度随着 PVA 质量百分数的增加而不断升高;当复合相同层数的 BC 膜时,随着 PVA 质量百分数提高,复合水凝胶的拉伸强度逐渐降低,这是因为当 BC 膜与较高浓度的 PVA 溶液复合时,由于 PVA 溶液流动性变差,PVA 与 BC 膜之间的渗透和黏结作用减弱,从而导致抗拉强度下降. 当不复合 BC 膜时,PVA 水凝胶的弹性模量随着 PVA 质量百分数的增加而提高;当复合 BC 膜时,复合水凝胶的弹性模量的提高明显且均高于纯水凝胶的弹性模量,且当 PVA 质量百分数

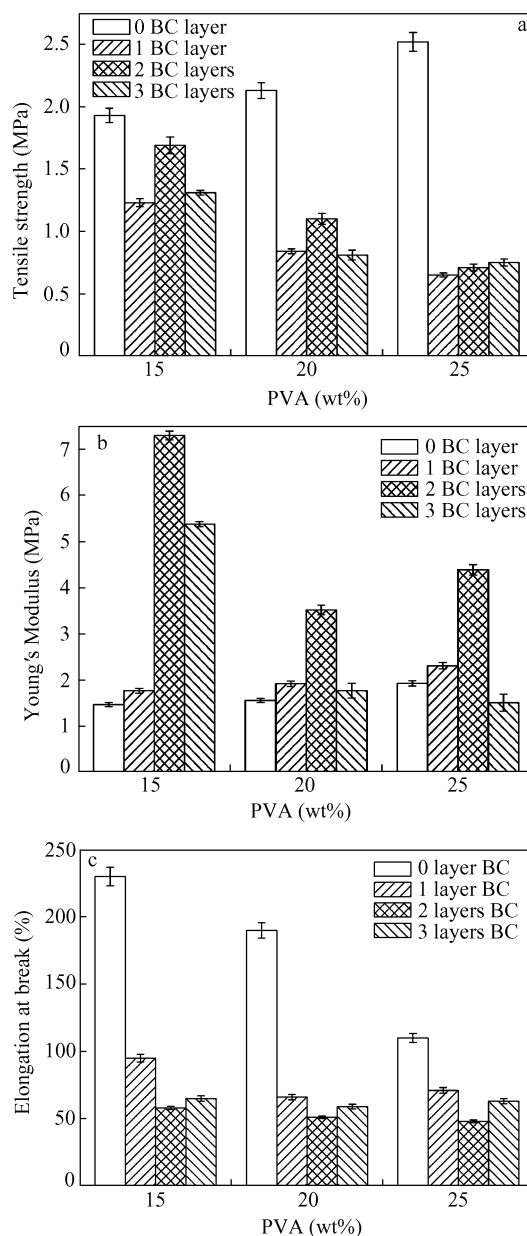


Fig. 2 Tensile strength, Young's modulus and elongation at break of the composites with different PVA contents: (a) tensile strength, (b) Young's modulus and (c) elongation at break

为 15%, 复合两层 BC 膜时其弹性模量最大, 为 7.82 MPa, 如图 2(b) 所示, 这与 BC 膜具有较高的弹性模量有关. 由图 2(c) 可以看出, 在 PVA 质量百分数相同的条件下, 随着复合的 BC 膜层数的增加, 复合材料的断裂伸长率逐渐降低, 而且均低于纯水凝胶的断裂伸长率, 这是由 PVA 水凝胶与 BC 纤维膜不同的弹性决定的, 随着 PVA 质量百分数的增加, 纯水凝胶的断裂伸长率逐渐降低, 当复合 BC 纤维膜后, 由于 BC 纤维膜较差的弹性, 影响了复合水凝胶的弹性和断裂形变, 从而使得复合水凝胶的断裂伸长率明显下降.

2.1.2 制备条件对复合水凝胶拉伸性能的影响

在不同的复合条件下制备的层状 BC 膜/PVA 复合水凝胶的应力应变曲线如图 3 所示. 图 3(a) 为质量分数为 15% 的 PVA 溶液 (溶液温度为 90℃) 与两层 BC 膜在相同的温度 (PVA 溶液和 BC 膜均为 90℃)、不同的温度 (PVA 溶液为 90℃, BC 膜为 20℃) 工艺条件下进行复合, 得到复合水凝胶的应力应变曲线, 从图中可以看出, 在 90℃ 相同温度下复合得到复合水凝胶的抗拉强度和弹性模量均低于在不同的温度下得到的复合水

凝胶, 且后者在拉伸过程中出现了分层断裂的现象. 这是因为 PVA 与 BC 膜在较高温度下复合, 具有精细网络结构的 BC 膜网孔受热胀大, PVA 溶胶更容易渗入 BC 膜的网络结构中, 使得两种材料之间的黏结更为紧密, 故在拉伸过程中没有出现分层断裂的现象. 图 3(b) 为质量百分数为 15% 的 PVA 溶液与两层 BC 膜分别在 PVA 稀溶液未浸渍、预浸渍后叠层制备的复合水凝胶应力应变曲线比较. 如图 3(b) 所示, BC 膜是否经 PVA 稀溶液的预浸渍对复合水凝胶的弹性模量与抗拉强度影响不大, 但是经过 PVA 稀溶液浸渍后制备的复合水凝胶在拉伸过程中没有出现断层现象, 这说明 BC 膜经过浸渍后, 部分 PVA 溶胶渗透进入 BC 膜的孔洞结构中, 当 BC 膜与 PVA 溶胶进行复合时, PVA 溶胶与 BC 网络中的 PVA 溶胶相互黏结、融合, 经冷冻-解冻凝胶转变后, PVA 凝胶层与 BC 膜层之间形成相互结合更为紧密的界面, 从而使复合水凝胶在拉伸过程中不会出现未预浸渍处理试样的分层断裂现象, 如图 3(b) 曲线 A 所示.

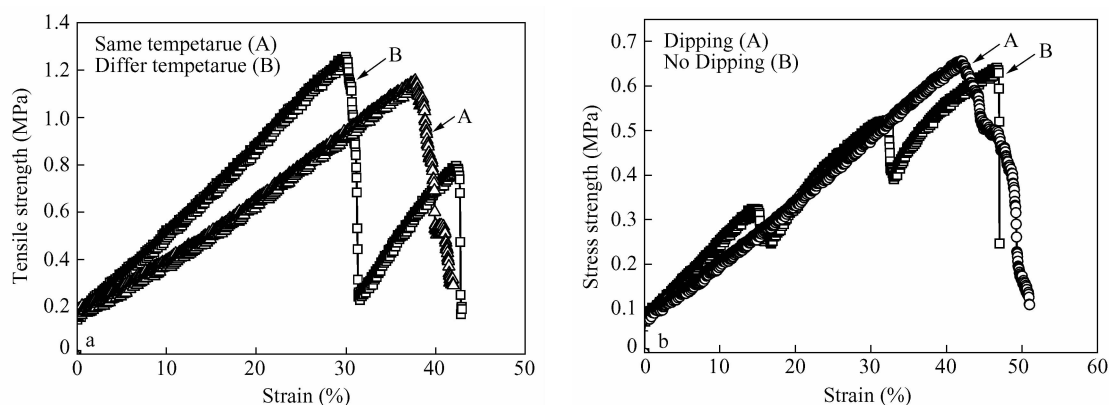


Fig. 3 Tensile stress of the composite gels with different preparation conditions (a) different compound temperature and (b) different pretreatment of BC membranes

2.2 复合水凝胶断口及界面结合形貌分析

图 4 为质量百分数为 15% 的 PVA 溶液与一层、二层和三层 BC 膜复合后, 得到复合水凝胶拉伸断裂后断口的扫描电镜照片. 可以看出 BC 膜/PVA 复合水凝胶的断裂破坏后出现分层现象, PVA 层的断面比较均匀, BC 膜层断面不整齐, 并且长于 PVA 层. 在拉伸初始阶段, BC 膜层与 PVA 凝胶层同时受到拉伸, 由于 PVA 的粘结作用使得两者在一定的弹性范围内发生相同的线弹性伸长

变化; 当进入弹塑性变形阶段时, 由于 2 种材料不同的弹塑性变形能力以及含水率不同, BC 膜的线弹性变化范围较小, 具有较高含水率以及较小的弹塑性变形回复能力, 因而与具有高弹性性能的 PVA 凝胶不能发生相同拉伸和收缩变化, 从而造成 BC 膜层与 PVA 凝胶层断口处形貌的差异. 由于 PVA 凝胶层具有比 BC 膜层更好的弹性变形恢复能力, 且两者持水能力的不同, 造成断口界面的不平整和断口有分层的现象.

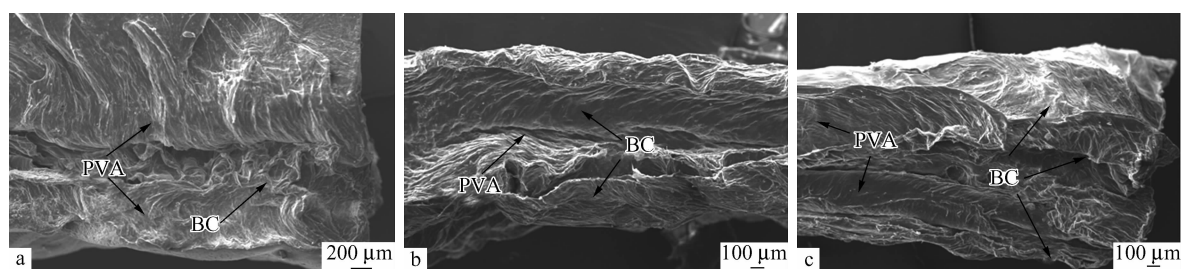


Fig. 4 SEM micrographs of section of the composites with different numbers of BC film (a) 1 BC layer, (b) 2 BC Layers and (c) 3 BC layers

图5为不同质量分数的PVA溶液与BC膜界面结合处的扫描电镜照片,两边深色区域是PVA凝胶,中间光亮部分是BC膜.如图所示,随着PVA凝胶质量百分数的升高,PVA层与BC膜层的结合变差,它们之间的间隙变大.当PVA溶液质量百分数为15%时,BC膜层与PVA凝胶层的紧密结合,两者之间无间隙(图5(a));随着PVA

溶液质量百分数的增大,PVA溶液的流动性变差,PVA凝胶层与BC膜之间的结合变差,两层间隙增大,当PVA质量百分数为25%时,PVA凝胶层与BC膜之间产生了较大的间隙(图5(b),5(c)),这也是造成复合水凝胶随PVA含量增加而拉伸强度下降的原因之一(如图2(a)).

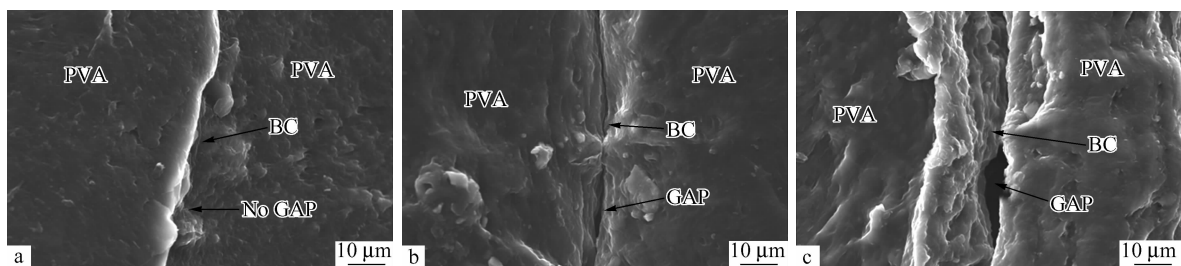


Fig. 5 SEM micrographs of the composites with various PVA amounts (a) PVA = 15%, (b) PVA = 20% and (c) PVA = 25%

图6(a)为具有纳米纤维网络结构的BC膜/PVA复合水凝胶截面的扫描电镜照片,图6(b)为将BC膜层与PVA凝胶层分开后选择PVA凝胶层一侧所拍摄的扫描电镜图片,图6(c)为图6(b)的局部放大的扫描电镜图.由图6(c)可以看出,BC膜层中有部分PVA的渗入,这有利于BC膜层与

PVA凝胶层的牢固的结合,并提高其力学性能;由于BC膜精细的网孔结构,使得PVA溶液不能大量的渗透,随着PVA质量百分数的增加,PVA溶液粘度增大,PVA溶液流动性变差,使得PVA溶液更难渗入BC膜的孔洞中,从而导致BC膜层与PVA层结合变差,力学性能下降(如图2).

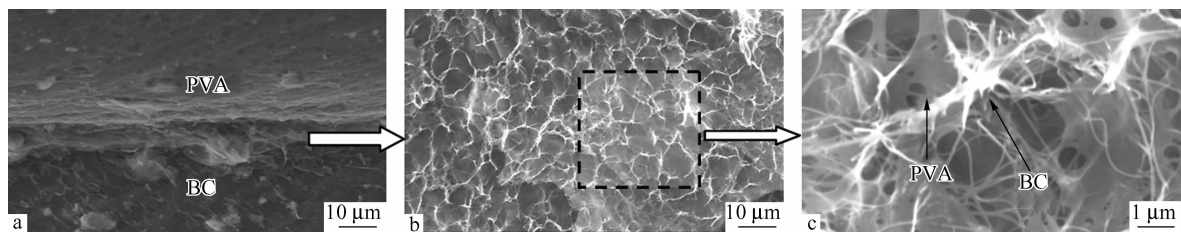


Fig. 6 (a) The SEM micrographs of the composite hydrogel; (b), (c) The SEM micrographs of PVA layer of the composites

3 结论

本文采用叠层复合与物理相分离的方法制备了层状纳米细菌纤维素(BC)膜/聚乙烯醇(PVA)复合水凝胶.随着PVA质量百分数的增加,BC纤

维膜/PVA复合水凝胶的抗拉强度逐渐下降,弹性模量逐渐升高,断裂伸长率变小;当PVA质量百分数为15%时,复合一层BC膜制备的复合水凝胶抗拉强度最高,弹性模量最小,断裂伸长率最大.BC膜叠层数对复合水凝胶的拉伸强度和弹性

模量均有影响,当 BC 膜为两层时,复合水凝胶的弹性模量和抗拉强度最高;复合和成型过程中 BC 膜与 PVA 溶液温度的差异对复合水凝胶弹性模量有影响,两者在相同的较高温度下复合时,其弹性模量较高;BC 纤维膜经过 PVA 溶液浸渍后能

够提高 BC 膜与 PVA 凝胶层的相互结合. 试样的断口和界面形貌观察表明 PVA 的质量百分数对 BC 膜层与 PVA 层的结合有影响,PVA 质量百分数越高,两者之间的粘结越差,当 PVA 的质量百分数 15% 时,BC 与 PVA 之间的结合最好.

REFERENCES

- 1 Pan Yusong(潘育松),Xiong Dangsheng(熊党生),Chen Xiaoling(陈晓林). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2007,27(6):228~231
- 2 Kobayashi M,Chang Y S,Oka M. Biomaterials,2005,26:3243~3248
- 3 Zheng Yudong(郑裕东),Huang Xiaoshan(黄小山),Wang Yingjun(王迎军),Xi Tingfei(奚廷斐),Chen Xiaofeng(陈晓峰),Xu Hong(徐虹). Applied Surface Science(应用表面科学),2008,255(2):568~570
- 4 Lu Guodong(卢国冬),Yan Qingzhi(燕青芝),Su Xintai(宿新泰),Liu Zhongqing(刘中清),Ge Changchun(葛昌纯). Progress in Chemistry(化学进展),2007,19(4):485~493
- 5 Guo Dagang(郭大刚),Xu Kewei(徐可为). Journal Biomedical Engineering(生物医学工程杂志),2005,22(3):602~605
- 6 Lv Hexiang(吕鹤翔),Zheng Yudong(郑裕东),Meng Haoye(孟昊业),Xu Manqiong(徐曼琼),Guo Xingmin(郭兴敏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(11):1096~1100
- 7 Bodugoz-Senturk H,Macias C E,Kung J H,Muratoglu O K. Biomaterials,2009,30(4):589~596
- 8 Pandey L K,Saxena C,Dubey V. Sep Purifi,2005,42(3):213~218
- 9 Zaborowska M,Bodin A,Backdahl H,Popp J,Goldstein A,Gatenholm P. Acta Biomaterialia,2010,6(7):2540~2547
- 10 Klemm D,Schumann D,Udhardt U,Marsh S. Progr Polym Sci,2001,26(9):1561~1603
- 11 Grande C J,Torres F G,Gomez C M,Carmen Bano M. Acta Biomaterialia,2009,5(5):1605~1615
- 12 WanYizao(万怡灶),Luo Honglin(罗红林),He Fang(何芳),Liang Hui(梁辉),Huang Yuan(黄远). Composites Science and Technology(复合材料科学与技术),2009,69(7-8):1212~1217
- 13 Chen Yanmei(陈艳梅),Xi Tingfei(奚廷斐),Zheng Yudong(郑裕东),Wang Yizao(万怡灶). Materials Science Forum(材料科学论坛),2009,(610-613):1011~1016
- 14 Zhang Jingjing(张晶晶),Rong Jianhua(容建华),Li Wendi(李文迪),Lin Zhidan(林志丹),Zhang Xiuju(张秀菊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(6):602~607
- 15 Zhang Jinming(张金明),Zhang Jun(张军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(12):1376~1398
- 16 Wang Jiehua(王洁华),Gao Chuan(高川),Zhang Yansen(张延森),Wan Yizao(万怡灶). Materials Science and Engineering C(材料科学与工程 C),2010,30:214~218

PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF LAYERED BC NANO-CELLULOSE MEMBRANE/PVA COMPOSITE HYDROGELS

Jue Tan¹, Yu-dong Zheng¹, Jiang Peng², Jian Wu¹, Shuang Gao¹, Ru Tian¹, Hong-yan Chen¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(² Institute of Orthopaedics, Chinese PLA General Hospital, Beijing 100853)

Abstract Bacterial nano-cellulose (BC) membranes of high purity, ultrafine network architecture and excellent biocompatibility were used to reinforce the poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels, which were prepared by physical method of freezing and thawing. The mechanical properties of the BC/PVA composite hydrogels were investigated, the mass percent of PVA, the number of BC layers and some other conditions like pre-treatment method of BC membranes were considered in the preparation process. The mechanical properties of the BC/PVA composite hydrogels were tested by tensile testing machine, the fracture surface of the composite hydrogels and the bonding situation between the BC nano-cellulose membrane and the PVA hydrogel were characterized by the scanning electron microscopy (SEM). The results show that the BC/PVA composite hydrogels have excellent mechanical properties, the tensile strength of the composite hydrogel reaches to 1.74 MPa, and the modulus reaches to 7.82 MPa, when the BC/PVA composite hydrogels are constituted by 15 wt% PVA and two layers of BC membranes. The SEM images show that the interface of the prepared composite hydrogels exhibits excellent bonding.

Keywords Poly vinyl alcohol (PVA), Hydrogel, Bacterial nano-cellulose (BC) membrane, Mechanical properties, Interface