

细菌纤维素(BC)增强 PVA/PVP 复合水凝胶的制备及性能表征*

李文迪 容建华** 林志丹 张秀菊

(暨南大学材料科学与工程系 广州 510632)

摘要 通过冷冻-熔融法制备了细菌纤维素/聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮(BC/PVA/PVP)双网络复合水凝胶,并采用X射线衍射,红外光谱,扫描电镜,力学性能测试等手段对凝胶的结构和性能进行表征.研究发现PVA、PVP通过氢键作用均匀地吸附于纤维微丝周围,将BC纤维有效地分开,因而干燥后的复合凝胶在热水中浸泡后仍可恢复原状;X射线衍射结果显示,直接干燥成膜样品和冻干样品的结晶性能差别明显,且PVA/PVP对BC的结晶有抑制作用,而BC增强复合凝胶中PVP对PVA结晶的影响作用与纯PVA/PVP体系类似,即少量PVP的存在对PVA的结晶有促进作用,浓度超过2%的PVP反而对PVA的结晶有抑制作用;力学性能测试结果表明,细菌纤维素的引入,明显地提高了水凝胶的压缩和拉伸性能,并且PVP、PVA含量的变化对材料的力学性能有较大影响;流变测试结果显示,BC增强后的凝胶的储能模量有很大提高,这与力学测试结果相一致.

关键词 细菌纤维素, 聚乙烯醇, 聚乙烯吡咯烷酮, 水凝胶, 增强

细菌纤维素(BC)是木醋杆菌等在发酵过程中分泌的一种新型生物纳米材料.虽然化学组成相同,但BC和普通纤维素的结构和力学性能均有很大的差别,它具有高化学纯度、高结晶度、独特的纳米纤维网络、高抗拉强度、高弹性模量、高持水量,以及良好的生物相容性^[1].近年来,新型纤维素基先进功能材料正成为纤维素科学的研究热点^[2].细菌纤维素因其优良的生物相容性而被广泛用于生物医用材料,如皮肤敷料、人造皮肤、人造血管、组织工程支架材料等^[3~6].为改善其性能及拓展应用,人们制备了各种细菌纤维素的复合材料.例如,Gea和Bilotti等用原位法通过在木醋杆菌培养基中加入PVA制备了细菌纤维素/聚乙烯醇纳米复合材料并研究其性能,结果表明,少量PVA加入到BC网络中起到类似增塑剂的作用,减弱BC纳米纤维间的氢键作用,从而使杨氏模量降低,韧性提高,同时也使得BC膜的透光性明显增加^[7].Wang等用冻融法制备并体外表征了具有作为生物材料人工角膜这一潜在用途的BC/PVA复合水凝胶^[8].Hagiwara等用原位法构建BC/PAAM双网络结构,在细菌纤维素的基础上通过改变单体的浓度,以及改变纤维素的含水量,制备了不同的韧带样的BC/PAAM双网络水

凝胶,结果表明该水凝胶具有高拉伸强度,高压压缩强度^[9].张晶晶等也通过自由基聚合法制备了细菌纤维素/聚丙烯酰胺水凝胶,得到了压缩性能显著提高的细菌纤维素增强水凝胶^[10].

聚乙烯醇水凝胶以其良好的生物适应性和生物摩擦性而成为一种优异的关节软骨修复材料^[11~14].它具有和自然关节软骨类似的多孔结构和较高的自由水含量.因其良好的理化性能,尤其是其良好的生物摩擦性,聚乙烯醇水凝胶在病变或损伤的关节软骨替代生物材料方面的应用已日益引起关注^[15~17].聚乙烯醇水凝胶最主要的缺陷是它们的机械性能很难满足关节软骨的需求.聚乙烯吡咯烷酮是另外一种因其卓越的性能,如高亲水性,高络合能力,生物相容性等而在生物医学方面得到广泛应用的水凝胶^[18~20].等用反复冷冻解冻法PVA/PVP水凝胶,并证明了PVP的加入提高了PVA的力学性能及摩擦学性能^[21].龚梅等用溶液共混法和冷冻解冻工艺制备PVA/PVP二元复合水凝胶,该复合水凝胶具有高的吸水率和良好的细胞相容性,而且具有类似天然软骨的可渗透性,有望作为人工软骨替代材料^[22].

为进一步改善PVP/PVA复合水凝胶的力学性能,本文利用细菌纤维素作为增强材料,采用冷

* 2011-05-27 收稿,2011-09-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 51173070)、暨南大学“211 工程”生物材料与组织工程创新基金(基金号 50621030)和广东省自然科学基金(基金号 8451063201000041)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: trong@jnu.edu.cn

冻-熔融法,在细菌纤维素网络中引入 PVA/PVP 水凝胶,制备了 BC/PVA/PVP 复合双网络水凝胶,考察复合体系中 BC 和 PVA 的结晶行为变化,并研究其力学性能变化规律.

1 实验部分

1.1 试剂和样品制备

细菌纤维素(BC)水凝胶(含水量为 99.83%),海南亿德食品有限公司;聚乙烯醇(PVA AH-26),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,数均分子量 $5000 \sim 7 \times 10^5$),分析纯,天津天新精细化工开发中心.

配制两组 PVP/PVA 水溶液,第一组中 PVA 浓度为 6 wt%,PVP 浓度分别为 0 wt%,0.5 wt%,2 wt%,4 wt%,6 wt%;第二组中,PVP 的浓度为 1 wt%,PVA 浓度分别为 4 wt%,6 wt%,8 wt%,

10 wt%,所得混合液在 90℃ 磁力搅拌溶解 1 h 得均匀溶液.用滤纸将 BC 水凝胶中约 90% 的水挤干,置入混合溶液中,恒温 90℃ 磁力搅拌 12 h,冷却静置 1 h 以除泡,然后取出吸附溶液后的 BC,置入 -20℃ 中冷冻 12 h 后,再置入室温条件下解冻 12 h,上述两组样品分别如此冷冻—解冻循环 4 个周期,得到 BC 增强水凝胶.另外在同样条件下不添加 BC 获得水凝胶对比样.对比水凝胶和增强水凝胶分别用 AaPb 和 BC/AaPb 表示,其中 A 代表 PVA,*a* 表示凝胶制备时 PVA 浓度为 *a* wt%,P 代表 PVP,*b* 表示凝胶制备时 PVP 浓度为 *b* wt%.将所得复合水凝胶浸泡于蒸馏水中 3 天以除去未交联的聚合物并达到吸水平衡态,所得样品采用称重法测定含水量,所有水凝胶样品在 4℃ 下密封保存备用.第二组样品编号、组成及平衡态含水量见表 1.

Table 1 The abbreviation, composition and equilibrium moisture content of the second group of samples

Sample code	A4P1	A6P1	A8P1	A10P1	BC/A4P1	BC/A6P1	BC/A8P1	BC/A10P1
PVA concentration (wt%)	4	6	8	10	4	6	8	10
PVP concentration (wt%)	1							
Moisture content (wt%)	94.2	92.5	90.0	87.3	94.6	93.8	93.6	92.1

1.2 样品的表征与性能测试

红外(FTIR)分析是将各凝胶在 60℃ 真空干燥至干膜状,用德国布鲁克 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试,扫描波数范围为 $550 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

X 射线衍射分析是将水凝胶冷冻干燥,或者在 60℃ 真空干燥成膜,用德国 Bruker 公司的 D8 型全自动 X-射线衍射仪测试,辐射源为 Cu 靶,工作电压 36 kV,电流 20 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度 $8 (^\circ)/\text{min}$.

扫描电子显微分析(SEM)是将水凝胶样品冷冻干燥,表面喷金,采用荷兰 Philips 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜观察,工作电压为 20 kV.

力学性能的测试是将复合水凝胶切成一定形状(压缩 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,拉伸 $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,黏弹性,直径 $\phi = 20 \text{ mm}$,高度 $h = 1 \text{ mm}$ 的圆柱体),在 Zwick/RoellZ005 型万能材料试验机上测试其压缩强度和拉伸强度,测试条件为压缩速率 2 mm/min ,压缩比 60%;拉伸速率 10 mm/min ,测试温度 25℃;在英国马尔文 Kinexus 旋转流变仪上测试水凝胶的黏弹性,测试条件为固定频率 1 Hz,在应变 0.01% ~ 100% 范围内扫

描,然后固定应变为 0.05%,频率范围为 0.01 ~ 100 Hz 内扫描,测试温度 25℃.

2 结果与讨论

2.1 复合水凝胶的制备及微结构分析

在复合水凝胶的制备中,由于细菌纤维素复水性差而无法采用干凝胶直接吸附聚合物溶液的方法,而如果直接将 BC 水凝胶浸泡在聚合物溶液中,吸附平衡时间过长,因此我们通过挤压方式将 BC 水凝胶中约 90% 的水挤出,得到脱水后呈薄片状细菌纤维素,将挤干水的 BC 重新浸于水中约 6 h 能够重新吸涨,外形可恢复原貌.但由于聚合物溶液黏度大,BC 的溶胀速度较慢,采用升温的方法加快吸涨过程,约需 12 h 达到完全吸涨.通过冻融方法获得复合凝胶,并充分洗涤和 60℃ 干燥后,发现干凝胶呈块状,即凝胶干燥时其尺寸在横向和厚度方向同时收缩,这和我们之前制备的 BC/聚丙烯酰胺体系相似^[10],而纯 BC 水凝胶干燥后呈薄膜状,即仅在厚度方向收缩,而横向基本没有收缩,表明该体系的复合水凝胶结构随聚合物的增加也趋向于各向同性.但将复合干凝胶重新浸入蒸馏水中,凝胶仅略有吸涨,无法如

BC/聚丙烯酰胺体系^[10]那样恢复干燥前的体积和形貌,这是由于复合凝胶中 PVA 在冻融过程中形成微晶从而实现物理交联的缘故,升温至 90℃ 后,由于微晶的熔融而使复合干凝胶又可以完全恢复原貌,其吸胀程度与 PVA 及 PVP 含量无关,即复合凝胶并没有由于 PVA 和 PVP 含量的增加而使溶胀度增加,表明 BC 的网络结构控制了水凝胶的总的溶胀平衡.由表 1 可见各增强水凝胶在达到吸水平衡后其含水量相差在 3 wt% 以内,也说明了这一点.

将 BC 和增强水凝胶冻干后喷金进行微结构观察,图 1 为冻干凝胶的扫描电镜图.从图 1(a)中可以看出,纯 BC 具有由直径小于 100 nm 的纤维交织而成的网络结构,纳米纤维呈层状分布,片层间距约 2~5 μm,放大图显示片层之间纤维密度较小,相应孔隙较大(图 1(b)),而片层内纤维之间排列较紧密,纤维间隙明显较小(图 1(c)),由于冻干过程中凝胶略有收缩,所以冻干凝胶中的孔隙尺寸或纤维间隙可能与实际水凝胶略有差别,但可以明显判断出 BC 水凝胶的各向异性结

构特点.可以推断,纯 BC 水凝胶中大部分的水存在于层间,因而水凝胶在干燥收缩过程中,层间大量水的挥发造成仅厚度方向收缩,而横向尺寸没有明显变化的结果. BC 增强复合凝胶的断面结构见图 1(d~i),图 1(d~f)样品中 PVA 含量都为 6 wt%,PVP 含量逐渐增加,分别为 1 wt%,2 wt% 和 6 wt%,图 1(g~i)分别是(d~f)的放大图.由图 1(d~f)可见,所有复合干凝胶的网络都主要由膜状物构成,而非纯 BC 的纤维网络结构,并且整体网络结构趋于各向同性,观察不到明显的层状结构,这和复合凝胶的吸胀收缩特性吻合.另外可以看出随着聚合物含量增加,网络的孔径减小.从各复合凝胶断面结构放大图 1(g~i)中可以看出 BC 纤维包埋于膜状物中,由部分露出的 BC 纤维发现纤维仍然以单根形式存在,没有出现聚集现象.由此可以推断,凝胶体系中的 PVP/PVA 可能首先通过氢键作用吸附于纤维微丝周围,随着聚合物含量增多而形成连续相将 BC 网络包埋于其中,BC 纤维在体系中仍保持原有的网络结构.

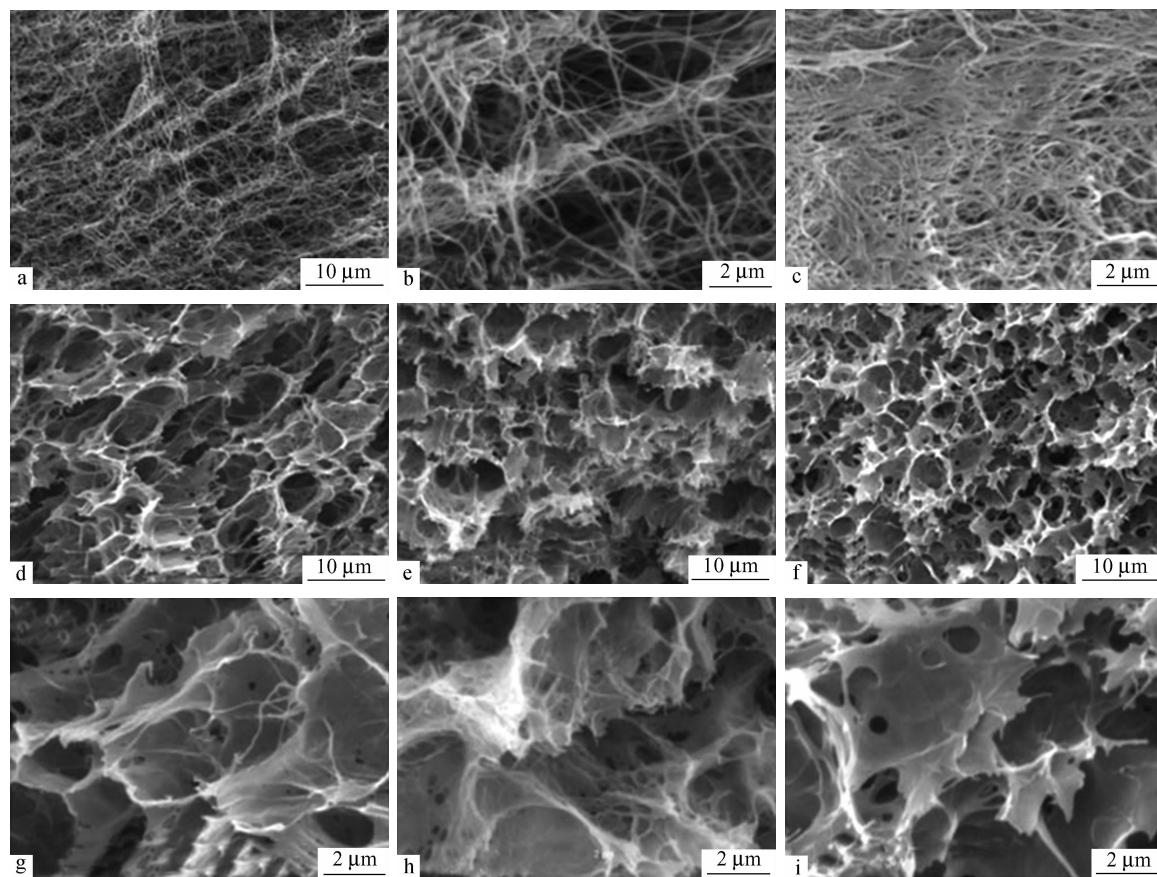


Fig. 1 SEM images of the lyophilized gels: (a~c) pure BC, (d, g) BC/A6P1, (e, h) BC/A6P2, (f, i) BC/A6P6 with different magnifications

2.2 红外分析光谱分析 (IR)

图 2(A) 中谱线 (a ~ d) 分别为纯 BC、BC/PVA、PVP/PVA、BC/PVA/PVP 复合水凝胶的傅里叶红外光谱图. 谱线 a, 纯 BC 的谱图中波数为 3344 和 1027 cm^{-1} 分别对应着的一OH 的不对称伸缩振动峰^[23]和 C—OH 的伸缩振动峰. 在 BC 中复合 PVA 后(曲线 b), 2920、2850 和 1425 cm^{-1} 处出现明显的 C—H 伸缩振动和弯曲振动峰, 同时在 3000 ~ 3500 cm^{-1} 范围内出现明显的宽峰可能是由于 BC 和 PVA 存在分子间氢键的结果. 曲线 c 和 d 为 BC/PVA/PVP 复合干凝胶的红外谱图,

其中曲线 d 中 PVP 含量高, 二者在 1658 cm^{-1} 处出现 PVP 的 C=O 的特征峰^[24], 表明 PVP 的成功复合, 并且在 3000 ~ 3500 cm^{-1} 范围内也同样有明显的宽峰, 可能是由于 BC、PVA 和 PVP 之间存在分子间氢键的结果. 将波数 1200 ~ 900 cm^{-1} 区间的峰放大(图 2(B)), 图中 1057 cm^{-1} 处为 BC 的 C—O—C 的特征峰, 以此为基准, 发现 1027 cm^{-1} BC 的 C—OH 的伸缩振动峰在复合凝胶中发生了红移, 随聚合物含量的增加, 红移至 1035 cm^{-1} 处, 此结果可能是由于三者之间存在氢键相互作用的缘故.

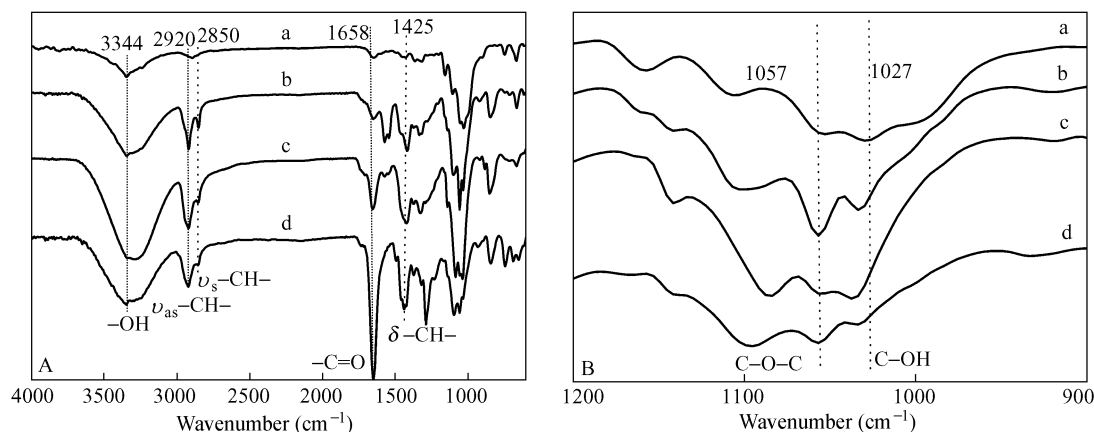


Fig. 2 IR-spectra of BC (a), BC/A6P0 (b), BC/A4P1 (c) and BC/A6P6 (d)

B is the enlargement of A from 1200 to 900 cm^{-1} .

2.3 X 射线衍射分析 (XRD)

图 3 为复合凝胶的 X 射线衍射图谱, 图 3(A) 和 3(B) 中为同一组样品, 即复合凝胶中 PVP 含量固定, PVA 含量逐渐增加; 图 3(C) 和 3(D) 中为另一组样品, 即复合凝胶中 PVA 含量固定, PVP 含量逐渐增加; 图 3(A) 和 3(C) 中的样品是在 60℃ 下烘干成膜而得, 图 3(B) 和 3(D) 中的样品为冷冻干燥的凝胶. 由图 3(A) 可见, 纯 BC 的衍射图谱有 3 个明显的特征峰, 2θ 值分别为 14.5°、16.6° 和 22.6°, 分别对应于 (110)、(110) 和 (200) 晶面, 表明 BC 具有纤维素 I 型结晶结构^[23]. 纯 PVA 在 $2\theta = 19.2^\circ$ 处有较尖锐的特征峰. 增强复合凝胶中 BC 的 3 个特征峰仍存在, 峰位没有改变, 表明聚合物的添加并没有影响 BC 的结晶结构, 但随着 PVA 含量逐渐增加, 峰强度明显减弱, 而 PVA 的结晶峰的强度基本保持不变. 这些现象表明, 在复合凝胶干燥过程中, BC 的结晶受到抑制而导致结晶度下降, 尤其是 14.5° 处 (110) 晶面的特征峰明显减弱, 表明与聚合物

复合后, BC 中 (110) 晶面的择优取向现象收到抑制, 这与复合凝胶趋向于各向同性收缩的现象一致, 这些现象和我们之前得 BC/聚丙烯酰胺体系的结果类似^[10]. 将同组样品进行冻干处理, 此时样品的结晶情况应与凝胶在湿态下的情况接近, XRD 测试结果见图 3(B), 首先, 经冻干处理后, 纯 BC 的 3 个特征峰的结晶峰位(图 3(B) 中的样品 a) 没有变化, 表明在水凝胶中 BC 本身即具备结晶结构, 但峰强度较直接升温干燥处理样品(图 3(A) 中的样品 a) 的峰强度明显减弱, 说明在升温干燥过程中 BC 纤维的结晶结构能够得到进一步的完善. 但在增强复合凝胶中, 所有的特征峰都变得不明显, 表明聚合物的存在对 BC 的结晶有很强的抑制作用, 并且 PVA 的结晶峰也非常弱, 可能是由于通过冻融作用形成的微晶含量非常小, 大部分的 PVA 链仍为无定形状态, 这也符合水凝胶的特征.

图 3(C) 和 3(D) 给出 PVP 含量对复合凝胶结晶结构的影响, 其中 BC 的结晶状况与前一组

样品基本一致. PVP 在含量低于 2% 时对 PVA 的结晶有所促进, 图 3C 中 19.2° 处 PVA 的特征峰强度较高, 在图 3(D)中也能看到此特征峰, 但 PVP

含量再增加, 由于 PVP 的“空间位阻”效应以及氢键作用影响了 PVA 分子链的排列^[22], 使 PVA 的结晶度降低, PVA 的特征峰减弱或消失.

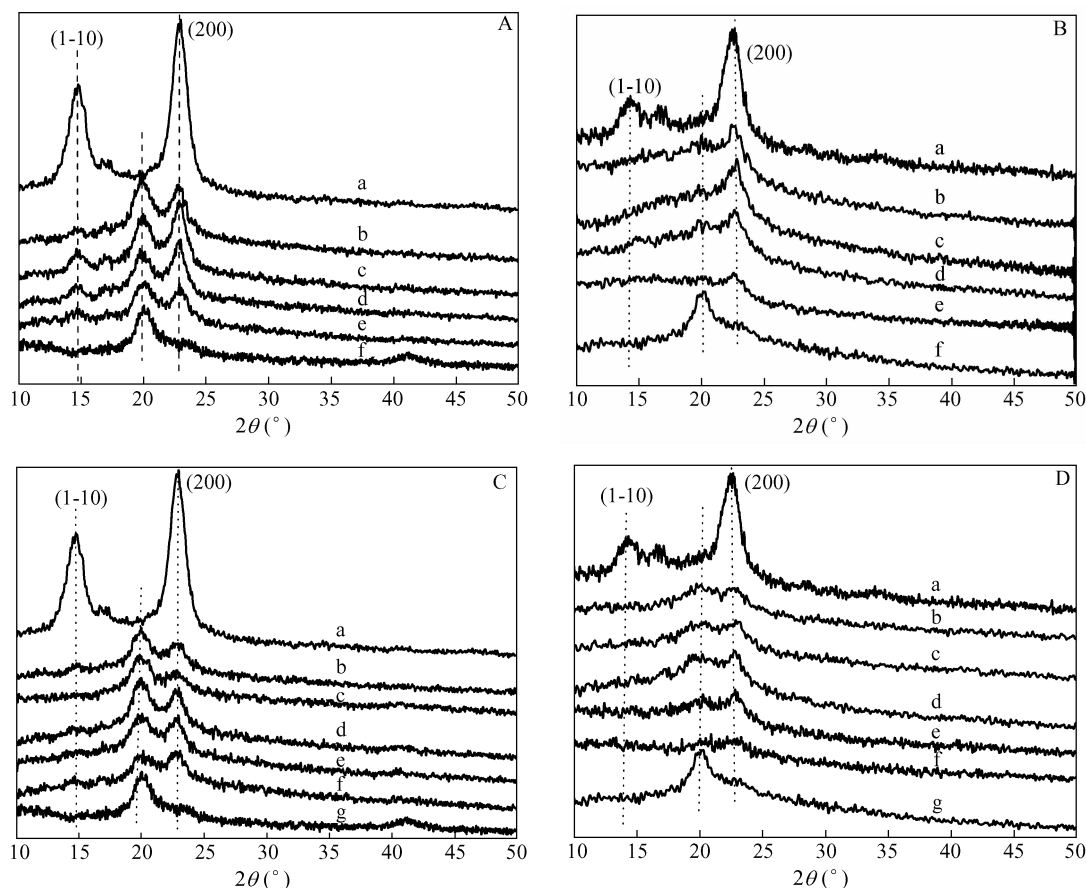


Fig. 3 X-ray diffraction profiles for pure BC and composite xerogel vacuum dried at 60°C in (A) and (C), and lyophilized in (B) and (D)

3(A), 3(B): a) pure BC, b) BC/A4P1, c) BC/A6P1, d) BC/A8P1, e) BC/A10P1, f) PVA

3(C), 3(D): a) pure BC, b) BC/A6, c) BC/A6P0.5, d) BC/A6P2, e) BC/A6P4; f) BC/A6P6; g) PVA

2.4 力学性能分析

图 4 为 PVA/PVP 及 BC/PVA/PVP 复合水凝胶的力学性能随聚合物含量变化的曲线, 压缩强度和拉伸强度均取 60% 应变时的数据, 分别在压缩和拉伸应力-应变曲线上取应变区间为 10% ~ 20% 的数据计算相应的压缩模量和拉伸模量, 测试中各凝胶均处于吸水平衡态, 其含水量见表 1, 有关含水量的说明参见 2.1 节. 图 4(a) 和 4(b) 给出了 PVA 含量增加对纯聚合物凝胶和 BC 增强复合凝胶的力学性能影响. 结果显示随 PVA 含量增加 (由 4 wt% ~ 10 wt%), PVA/PVP 和 BC/PVA/PVP 复合水凝胶的压缩和拉伸强度及模量均呈单调增加趋势, 但后者增加幅度更大, 可见 PVA 含量对于 BC 增强复合水凝胶的力学性能影响更为显著. 并且, 对比两类水凝胶的力学性能发

现, BC 增强水凝胶的力学性能明显高于相应的 PVA/PVP 水凝胶, 在 PVA 含量为 10% 时, BC 增强前后水凝胶的压缩强度分别为 234 和 1287 kPa, 压缩模量分别为 81 和 262 kPa, 拉伸强度分别为 394 和 1140 kPa, 拉伸模量分别为 12.6 和 48 kPa. 以上现象表明 BC 的纳米纤维网络在体系中起到显著的增强作用, 而 PVA 含量对 BC 增强复合凝胶的影响更大可能是由于 BC 网络间聚合物含量的增加更有利于载荷在整个样品中的传递所致.

图 4(c) 是 PVP 含量对聚合物凝胶和 BC 增强聚合物凝胶力学性能的影响. 结果显示, 加入少量 PVP (PVP 含量占整体水凝胶的 2 wt%) 后, PVA/PVP 复合凝胶的压缩强度和模量都有所增加, 但 PVP 含量继续增加, 强度和模量又减小. 根据文献

资料,这主要是由于少量的 PVP 对 PVA 的结晶有促进作用,随着 PVP 含量的增加,由 PVP 形成的连续相区扩大,此时 PVP 不仅难以起到增强作用,反而由于本身韧性较差,成为新的缺陷源,从而导致 PVP 含量过高时,复合材料的强度有所下降.对比引入 BC 前后的复合凝胶知,BC 的引入对 PVA/PVP 水凝胶起到明显的增强作用,PVP 对 BC 增强水凝胶的压缩强度的影响也有相同趋势,但影响幅度比 PVA/PVP 体系相对较小,这可能是由于 PVP 的加入量增大使得 PVA 结晶性能变差(见图 3(C)和 3(D)),从而会导致体系力学性能减弱,但 BC

网络起到的增强作用对此有所弥补,因此 PVP 对体系的影响作用变小.

图 5 是增强前后水凝胶的黏弹性能曲线,图 5(a)和 5(b)分别为储能模量随应变变化的曲线图和储能模量随扫描频率变化的曲线.与拉伸和压缩性能测试结果相一致,BC 增强凝胶的模量较未增强聚合物凝胶明显增大.但 PVA/PVP 水凝胶比 BC 增强凝胶的弹性区宽,PVA/PVP 水凝胶约在 0.01%~10% 范围内保持弹性,而 BC/PVA/PVP 凝胶的弹性区间下降为约 0.01%~1%,即增强后凝胶的弹性减小,黏性增大,这可能是由于 BC 水凝胶本身的弹性非常差的缘故.图 5(b)还显示,在低频(0.01~20 Hz)范围内,BC 增强凝胶的储能模量较未增强凝胶明显增大,而在高频率范围内,不同固含量及 BC 增强前后的凝胶的储能模量均迅速增大,无明显差别.这可能是由于在高频范围内,仅有键长和键角的变化,而无分子链段移动的原因.

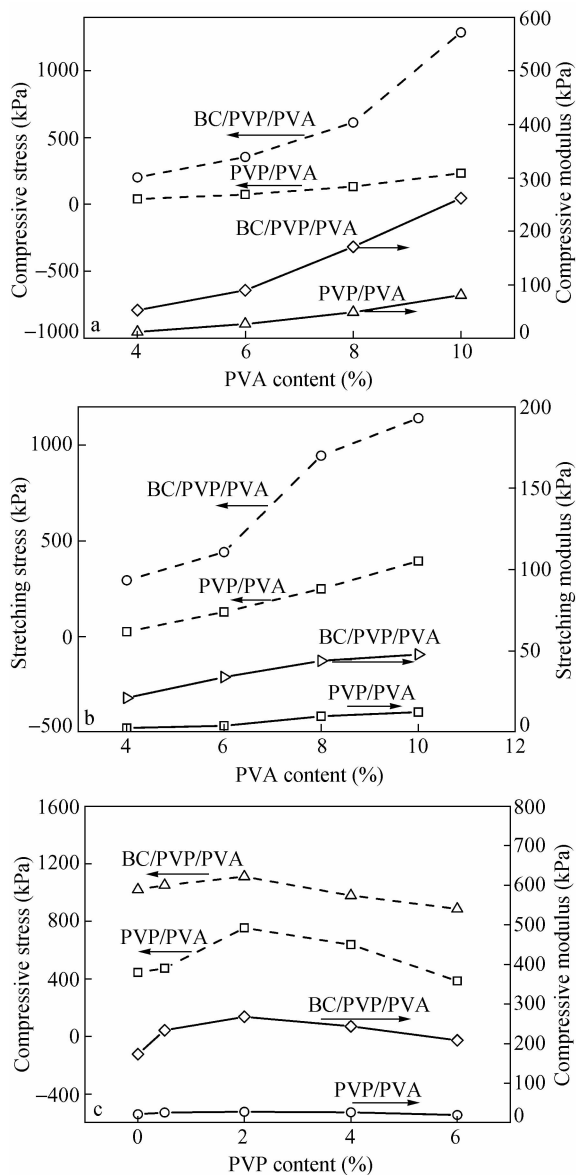


Fig. 4 Effect of PVA content on mechanical properties of hydrogels of the PVP content 1% (a) compression stress and modulus; (b) Stretching stress and modulus; (c) Effect of PVP content on compression stress and modulus of hydrogels of the PVA content 6%

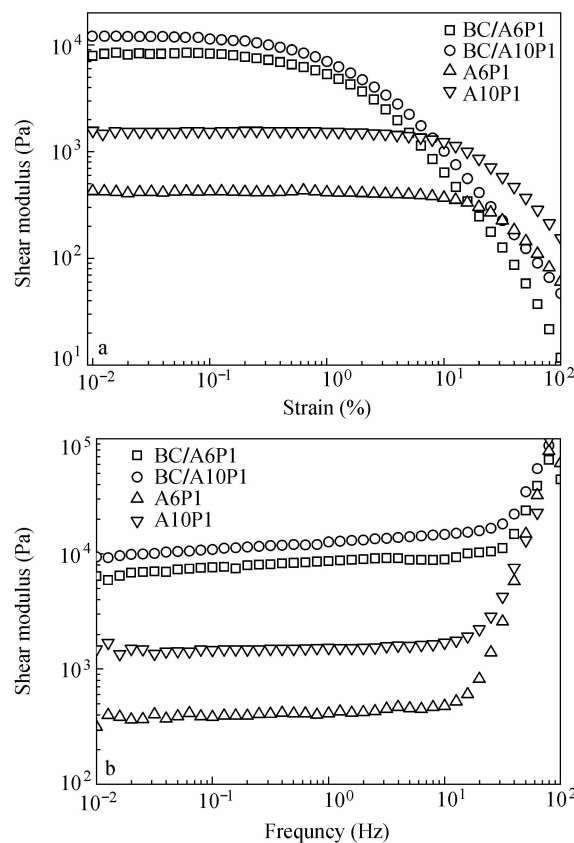


Fig. 5 (a) Strain dependence of storage modulus G' at 25°C for composite hydrogels; (b) Angular frequency, ω , dependence of storage modulus (G') at 25°C for composite hydrogels

3 结论

通过冷冻-熔融法在细菌纤维素网络中引入聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮,制备了不同 PVP/PVA 含量的细菌纤维素增强水凝胶.结果表明,复合材料中 BC、PVA、PVP 三者通过氢键相互作用交联在一起,PVA 和 PVP 均匀地分布在 BC 网络内部,并将 BC 纳米纤维有效分隔,从而使干燥后的复合凝胶在热水溶液中浸泡仍可恢复原状;通过研究材料的结晶性能发现,干凝胶的结晶性

能受样品制备方法影响很大,且 PVP 和 PVA 对 BC 的结晶有抑制作用,而 BC 增强复合凝胶中 PVP 对 PVA 结晶的影响作用与纯 PVP/PVA 体系类似,即浓度小于 2% 的 PVP 对 PVA 的结晶有促进作用,而大于此浓度时反而有抑制作用;另外,细菌纤维素的引入明显地提高了水凝胶的力学性能,并且 PVP、PVA 含量的变化对水凝胶材料的力学性能有较大影响;增强凝胶的储能模量较引入 BC 前有明显提高,但弹性降低,期望在今后的工作中进一步改善其性能方面的缺陷.

REFERENCES

- 1 Wan Y Z, Hong L, Jia S R, Huang Y, Zhu Y, Wang Y L, Jiang H J. *Compos Sci Technol*, 2006, 66: 1825 ~ 1832
- 2 Zhang Jinming(张金明), Zhang Jun(张军). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (12): 1376 ~ 1398
- 3 Fontana J D, de Souza A M, Fontana C K, Torriani I L, Moreschi J C, Gallotti B J, de Souza S J, Narcisco G P, Bichara J A, Farah L F. *Appl Biochem Biotechnol* 1990, 24-25: 253 ~ 264
- 4 Farah L F. US patent, 4912049. 1990-03-27
- 5 Yamanaka S, Ono E, Watanabe K, Kusakabe M, Suzuki Y. EP patent, 396344. 1990-04-27
- 6 Shibazaki H, Kuga S, Onabe F, Usuda M. *Appl Polym Sci*, 1993, 50: 965 ~ 969
- 7 Gea S, Bilotti E, Reynolds C T, Soykeabkeaw N, Peijs T. *Mater Lett*, 2010, 64(8): 901 ~ 904
- 8 Wang J H, Gao C, Zhang Y S, Wan Y Z. *Mater Sci Eng C*, 2010, 30: 214 ~ 218
- 9 Yui H, Ananda P, Akira K, Hidemitsu F, Gong J P. *Cellulose*, 2010, 17: 93 ~ 101
- 10 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
- 11 Kobayashi M, Chang Y S, Oka M. *Biomaterials*, 2005, 16: 3243 ~ 3248
- 12 Noguchi T, Yamamuro T, Oka M, Kumar P, Kotoura Y, Hyon S, Ikada Y. *J Appl Biomater*, 1991, 2(2): 101 ~ 107
- 13 Covert R J, Ott R D, Ku D N. *Wear*, 2003, 255: 1064 ~ 1068
- 14 Pan Y S, Xiong D S, Ma R Y. *Wear*, 2007, 262: 1021 ~ 1025
- 15 Suci A N, Iwatsubo T, Matsuda M. *JSME*, 2004, 47(1): 199 ~ 208
- 16 Zheng Q G, Jiu M X, Xiang H Z. *Biomed Mater Eng*, 1998, 8(1): 75 ~ 81
- 17 Pan Y S, Xiong D S. *Mater Sci: Mater Med*, 2009, 20: 1291 ~ 1297
- 18 Kim S J, Park S J, Kim I Y, Lee Y H, Kim S I. *Appl Polym Sci*, 2002, 86: 1844 ~ 1847
- 19 Biswas A, Willet J L, Gordon S H, Finkenstadt V L, Cheng H N. *Carbohydr Polym*, 2006, 65: 397 ~ 403
- 20 Ping Z, Nguyen Q T, Néel J. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195(6): 2107 ~ 2116
- 21 Ma R Y, Xiong D S, Miao F, Zhang J F, Peng Y. *Mater Sci Eng*, 2009, 29: 1979 ~ 983
- 22 Gong Mei(龚梅), Zuo Yi(左奕), Zou Qin(邹琴), Zhang Li(张利), Li Yubao(李玉宝). *Funct Mater*(功能材料), 2009, 40(3): 439 ~ 442
- 23 Liu Sixin(刘四新), Li Congfa(李从发). *Bacterial Cellulose*(细菌纤维素). Beijing(北京): China Agricultural University Press(中国农业大学出版社), 2007. 34 ~ 35
- 24 Leone G, Consumi M, Greco G, Bonechi C, Lamponi S, Rossi C, Magnanil A. *J Biomed Mater Res B: Appl Biomater*, 2011, 97B: 278 ~ 288

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BACTERIAL CELLULOSE REINFORCED PVA/PVP HYDROGELS

Wen-di Li, Jian-hua Rong, Zhi-dan Lin, Xiu-ju Zhang

(*Department of Material Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632*)

Abstract Bacterial cellulose reinforced PVA/PVP double-network hydrogels with different PVA/PVP content were prepared via repeated freezing and thawing method. The structure and properties of the composite hydrogels were studied through X-ray diffraction(XRD),infrared spectrum(IR),scanning electron microscopy (SEM) and mechanical test. SEM results showed that PVP and PVA adsorbed evenly around the BC fiber filaments in BC/PVA/PVP hydrogels,which resulted in the fully rehydration of the composite xerogels in hot water. XRD results showed that there were significant differences between the crystallization of heat-dried and freeze-dried xerogel samples. The crystallization of both BC and PVA were better in heat-dried samples. In addition,the crystallization of BC was inhibited obviously by PVP and PVA. The effect of PVP on the crystallization of PVA in BC/PVA/PVP was similar to that in PVA/PVP hydrogels. The mechanical test results demonstrated that the mechanical properties of the PVP/PVA hydrogels were strongly enhanced after being reinforced with the net of BC nanofibers. Furthermore,the content of PVP and PVA had an obvious effect on the mechanical properties of the composites. The dynamic viscoelasticity results also showed the strengthen effect of BC,while the elasticity of BC reinforced hydrogels decreased.

Keywords Bacterial cellulose, Poly(vinyl alcohol), Poly(vinyl pyrrolidone), Hydrogel, Reinforce