

·研究简报·

不同结晶度聚乙烯醇水凝胶中水氢键缺损的拉曼光谱学研究*

郭兴林 李福绵**

张树霖

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

(北京大学物理系 北京 100871)

关键词 拉曼光谱, 冷冻/解冻(F/T)方法, PVA, 水凝胶, 聚集谱带, 氢键缺陷, 结晶度

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子,它在一定条件下可以部分结晶形成水凝胶,其结晶度必然影响其机械性能及水在水凝胶中的状态.部分结晶交联所得的PVA水凝胶,由于无毒、机械性能好常用来作为生物医用材料,如接触眼镜、人工关节润滑软骨等^[1,2].水凝胶是轻度交联的高分子网络,其内含有大量的水,高分子交联网络与水之间的相互作用决定着水凝胶的物理性质和化学性质^[3,4].一般认为,水凝胶中的水以三种状态存在,即键合水(Bound water)、自由水(Free water)和间隙水(Interstitial water),从水分子的氢键结构和运动状态来看,键合水被认为是以氢键与高分子网络上的亲水基团键合的那部分水,与高分子链形成了一个整体;自由水是存在于网络空间较大的高分子网络之间,其水分子间形成氢键的能力与一般自由状态的水一样;间隙水是介于键合水与自由水之间的水的状态.

Raman光谱由于其对环境变化很敏感,所以被用来研究水分子间氢键相互作用.Green等^[5]在研究水在2500~4000 cm⁻¹范围内的Raman平行谱带和垂直谱带时提出了聚集谱带(Collective band) $I_c(\omega)$ 和聚集谱带相对强度 C 的概念, C 值反映了水分子间氢键结合程度, C 值越大表示水分子之间氢键作用越强.关于合成水凝胶中,用Raman光谱研究水的氢键缺损报道较少,Terada等在研究丙烯酸水凝胶中水分子间的氢键缺损时^[6-9],提出了氢键缺陷几率的概念,并以 P_d 来表示.进而定义了每个单体单元所对应的氢键缺陷的O—H振子数 N .

我们^[10]报道过用Raman光谱方法分析丙烯酸 β -羟乙酯(HEA)和甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)本体聚合所得水凝胶中,水分子间的氢

键缺损与交联剂浓度以及交联剂链长的关系.对于结晶交联的PVA水凝胶中,水分子之间的氢键缺损与结晶度的关系用Raman光谱的研究鲜见报道.

本文选用了两种不同聚合度的PVA,聚合度为1750 $\pm$ 50分析纯的PVA是北京红星化工厂生产,其水解度为98%,聚合度为500的PVA由日本Kurary公司提供,其水解度大于98%.以不同的浓度及冷冻/解冻次数制备了不同结晶度的PVA水凝胶,通过Raman光谱技术分析了不同结晶度的PVA水凝胶中水分子间的氢键缺损;研究发现,PVA水凝胶中水分子间的氢键缺损与水凝胶的结晶度有关.水中浸泡一定时间后,PVA水凝胶的结晶度降低,由于有更多的VA单元参与影响水分子间氢键,所以 N 值升高.

PVA水凝胶是将聚合度为500及1750的PVA(水解度大于98%)配制成不同浓度的PVA水溶液,经不同的冷冻/解冻次数制备的.对于聚合度(DP)为1750的PVA,由于DP大,只能配成重量浓度分别为7 wt%及15 wt%的水溶液,聚合度为500的PVA配成重量浓度分别为15 wt%及30 wt%的PVA水溶液,然后在90℃的水浴中加热搅拌6 h,使其充分溶解.待溶液冷至室温后,将PVA溶液铸入到20 mm $\times$ 50 mm $\times$ 2 mm厚的玻璃模具中.在-20℃下冷冻8 h,再在25℃下解冻4 h,重复次数分别为3,5,7次.

Raman光谱是用英国Renishaw公司的Renishaw 1000显微拉曼光谱仪测量的.平行和垂直谱带是在探测器前加偏振片和半波片得到的,采集光谱用背散射方式,所用纤维物镜的放大倍数为50.

PVA水凝胶的结晶度是以DSC方法^[11]测定

的,实验中所用仪器为 TA 仪器公司生产的 2010 型差热扫描量热法仪.升温速度为 5 K/min.

PVA 水凝胶的水含量(WC)的测定可以用下式表示:

$$WC = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100\%$$

其中 W_1 为水凝胶干重, W_2 为水凝胶湿重.

取出一块 PVA 水凝胶,用滤纸把样品夹于中间,上面覆以玻璃盖片,皆规定以 10 g 砝码荷重 5 s 后,称得湿重 W_2 ; 再在真空状态下脱水至恒重,称得干重 W_1 ,即可计算 WC.

不同条件下所得 PVA 水凝胶的结晶度如表 1 所示.可以看到,PVA 的 DP 及其水溶液浓度对不同冷冻/解冻次数所得 PVA 水凝胶的结晶度有影响.对于 DP 为 500 的 PVA,其水溶液浓度及冷冻/解冻次数对所得 PVA 水凝胶的结晶度影响较大,当溶液浓度为 30% 时,对于不同的冷冻/解冻次数,结晶度由 59% 增加到 72%,增加幅度为 22%. 而 DP 为 1750 者,溶液浓度为 15% 时,对于不同的冷冻/解冻次数,其结晶度仅从 51.3% 增加到 58.7%,增加幅度为 14%. 当重量浓度和冷冻/解冻次数相同时,PVA 分子量高则其所得水凝胶的结晶度也高.但分子量高者,冷冻/解冻次数对 PVA 水凝胶结晶度的影响较小,这是因为当分子量高时,部分链段参与结晶后,没结晶的链段受到较强的牵制,不易再参与结晶化.用相同分子量不同浓度的 PVA 水溶液制备水凝胶时,浓度高时冷冻/解冻次数对结晶度的影响较大.用不同分子量相同浓度(15 wt%)的 PVA 水溶液制备水凝胶时,冷冻/解冻 7 次后,结晶度相差不大.这与 Pepass^[11]等关于 PVA 水凝胶的结晶度与制备条件结果相似.

Table 1 Relationship between crystallinity of PVA hydrogels and preparation conditions

F/T cycle times	Crystallinity(%)			
	DP = 500		DP = 1750	
	15 wt%	30 wt%	7 wt%	15 wt%
3	48.4	59.5	45.0	51.3
5	51.7	62.0	45.5	51.9
7	57.9	72.0	48.0	58.7

图 1 是由 30 wt% 的 PVA(DP = 500)水溶液经过 7 次冷冻解冻过程制备的 PVA 水凝胶在 2500 ~ 4000 cm^{-1} 范围内的 Raman 光谱的平行谱带,其中,2800 ~ 3000 cm^{-1} 是 PVA 的谱带,3000 ~ 3800 cm^{-1} 是水凝胶中水的谱带.

关于图 1 中水的平行谱带光谱的三峰高斯拟合的数学处理在我们前面的工作^[10]中已有阐述,即三峰高斯拟合中最低波数高斯峰的面积 S_b 与曲线总面积 S_d 之比值对应于脱峰方法中^[5-9]的聚集谱带的相对强度 C.脱峰方法的数学模型详见参考文献[5].

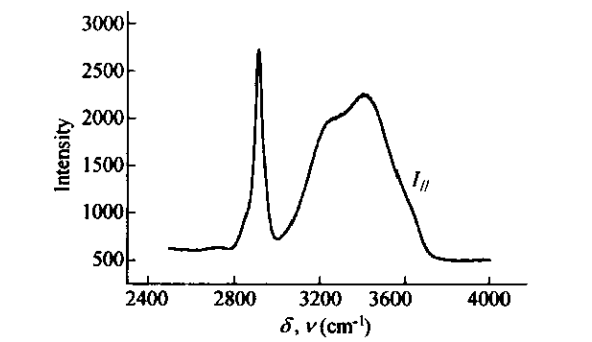


Fig. 1 $I_{//}$ of OH stretching Raman shift of water in freeze/thawed PVA hydrogel with the crystallinity of 72%
Prepared by seven freezing and thawing cycles of 30 wt% PVA (DP = 500) solution

Table 2 The results of Raman spectral analysis of freeze/thawed PVA hydrogel prepared from the PVA with different DP

DP	C_{sol}^a (%)	F/T cycle times	DC ^b (%)	WC ^d	C ^c	N ^e
1750	7	3	45.0	0.93	0.2756	3.0
	7	5	45.5	0.93	0.2741	3.3
	7	7	48.0	0.82 [*]	0.2373	4.0
	15	3	51.3	0.85	0.2671	2.1
	15	5	51.9	0.85	0.2708	1.7
	15	7	58.7	0.75 [*]	0.2338	2.8
500	15	3	48.4	0.85	0.2750	4.0
	15	5	51.7	0.85	0.2753	4.0
	15	7	57.9	0.85	0.2652	4.8
	30	3	59.5	0.70	0.2863	1.2
	30	5	62.0	0.70	0.2841	1.3
	30	7	72.0	0.70	0.2801	1.5

^a C_{sol} : concentration of PVA aqueous solution for preparing freeze/thawed PVA hydrogels;
^b DC: degree of crystallinity of freeze/thawed PVA hydrogels;
^c C: relative intensity of collective band;
^d WC: water content of PVA hydrogel;
^e N: number of defects caused by per monomer unit of polymer gel;
^{*} : means some water was squeezed out during the preparation.

表 2 是结晶交联的 PVA 水凝胶的 Raman 光谱的分析结果.对于由 DP = 1750 的 PVA 制备的水凝胶,在冷冻/解冻第 7 次时,随着结晶度的增加,有水被挤出,所以其 WC 较经过 3、5 次冷冻/

解冻的值低.表 3 是 PVA 水凝胶在水中浸泡 24 h 后的 Raman 光谱的分析结果和结晶度的测量结果.与表 2 对比,浸泡 24 h 后结晶度都有所降低,这是由于部分结晶溶解所致.对于聚合度为 500 的 PVA 所得水凝胶,浸泡后 C 值都有所降低.表明由于浸泡后部分结晶被破坏,有更多的 VA 单元易于贯穿水凝胶的间隙中而与水分子键合,从而对水分子间的氢键产生了较强的破坏.

N 值反映的是平均每个 VA 单元对水分子间氢键的破坏程度,对于结晶交联的 PVA 水凝胶,水存在于由许多微结晶区所织成的网络间隙中,由于结晶的 PVA 链段对水分子间氢键影响很小,所以 N 值的贡献主要来自没有参与结晶而贯穿或伸展于这些间隙中的那部分高分子链段.比较表 2 和表 3 中的 N 值可以看到,对于由相同浓度

和分子量的 PVA 水溶液所得的水凝胶,在水中浸泡 24 h 后,其 N 值都有所增加,而且由低浓度的 PVC 水溶液制备的水凝胶,其增加幅度较大.这是由于在水中浸泡后部分结晶破坏,使得能够与水分子键合的链节数增多,进而使得 N 值增加.由低浓度 PVA 水溶液制备的水凝胶的结晶较容易溶解,所以其 N 值增加的幅度更大.

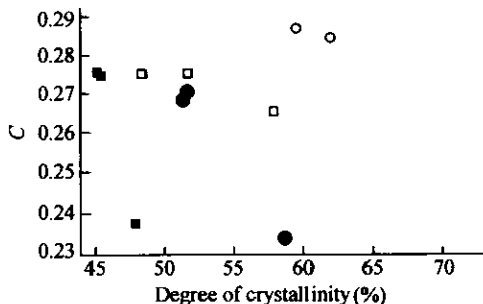


Fig. 2 C versus degree of crystallinity plots for freeze/thawed PVA hydrogel prepared from 7 wt% (■), 15 wt% (●) of PVA ($DP = 1750$) aqueous solution and 15 wt% (□), 30 wt% (○) of PVA ($DP = 500$) aqueous solution

Table 3 The results of Raman spectral analysis of freeze/thawed PVA hydrogel after swelling in water for 24 h prepared from the PVA with different DP

DP	C_{sol}^a (%)	F/T cycle times	DC^b (%)	WC^d	C^e	N^e
1750	7	3	42.3	0.95	0.2629	8.4
	7	5	42.4	0.94	0.2769	3.2
	7	7	46.6	0.85	0.2315	5.6
	15	3	48.3	0.90	0.2716	2.7
	15	5	49.1	0.90	0.2708	2.8
	15	7	52.2	0.80	0.2319	3.90
500	15	3	45.4	0.91	0.2692	8.1
	15	5	49.6	0.90	0.2311	12.5
	15	7	51.9	0.89	0.2541	8.4
	30	3	49.2	0.74	0.2589	2.7
	30	5	60.7	0.73	0.2834	1.6
	30	7	69.4	0.73	0.2466	3.1

^{a-c} The same as Table 2

图 2 为由不同分子量、不同浓度的 PVA 水溶液所制备的 PVA 水凝胶中,水的聚集谱带相对强度与结晶度的关系.由图可见, C 值基本上随着结晶度的增加而降低.对于聚合度为 1750 的 PVA 制备的水凝胶,当结晶度较高时,由于有水被挤出, C 值急剧降低.

综上,用 Raman 光谱方法,可以了解不同结晶度的 PVA 水凝胶中水的氢键缺损情况.

REFERENCES

- 1 Tamura K, Ike O, Nambu M. *Trans-Am Soc Artif Intern Organ*, 1986, 32: 605 ~ 608
- 2 Hyon S H, Honda Y. *J Biomater Sci Polym Ed*, 1994, (5): 397 ~ 406
- 3 Pathmanathan K, Johari G P. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1990, 28: 675 ~ 689
- 4 Pouchly J, Biros J, Benes S. *Makromol Chem*, 1979, 180: 745 ~ 760
- 5 Green J L, Lacey A R, Sceats M G. *J Phys Chem*, 1986, 90: 3958 ~ 3964
- 6 Terada T, Maeda Y, Kitano H. *J Phys Chem*, 1993, 97: 3619 ~ 3622
- 7 Terada T, Maeda Y, Kitano H. *J Phys Chem*, 1993, 97: 13903 ~ 13906
- 8 Tsukida N, Maeda Y, Kitano H. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 1681 ~ 1690
- 9 Maeda Y, Kitano H. *Spectra Acta Part A*, 1995, 51: 2433 ~ 2446
- 10 Guo X L (郭兴林), Chen G Q (陈广强), Li F M (李福绵), Zhang S L (张树霖). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (5): 659 ~ 662
- 11 Hassan C M, Pepass N A. *Macromolecular*, 2000, 33: 2472 ~ 2479

HYDROGEN-BOND DEFECT OF WATER IN PVA HYDROGELS BY RAMAN SPECTRAL ANALYSIS

GUO Xinglin, LI Fumian

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

ZHANG Shulin

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The hydrogen-bond defect of water in PVA hydrogels was studied by Raman spectral analysis. The PVA hydrogels were prepared from PVA of different *DP* in different concentrations via freeze/thawed method. It was found that the hydrogen bond defect of water in PVA hydrogels is affected by their crystallinity which was depended on the molecular weight and concentration of PVA and also the number of freeze/thawed cycles. After swelling in water for 24 h, partial VA units were released from the crystalline regions, this means that more 'free' VA units could bond with water in PVA hydrogels, causing the decrease of *C* value and the increase of *N* value.

Key words Raman spectra, Freeze/thawed method, PVA hydrogels, Collective band, Hydrogen bond defect, Crystallinity