

高含水聚乙烯醇弹性体*

李希明 刘成杰 陈文明 袁致俭

(中国科学技术大学, 合肥)

摘 要

本文介绍了用反复冻结~融溶过程制备高含水聚乙烯醇弹性体的方法, 并测定了该弹性体的机械、溶解和溶胀性能。结果表明, 该弹性体可同时具有很高的含水率(85—90%)和较高的抗张强度(10^5 — 10^6 Pa), 且在37℃的水中有良好的稳定性能。

关键词 聚乙烯醇、水凝胶、交联

医用高分子水凝胶已被广泛用作医疗代用材料。聚乙烯醇(PVA)则因价廉, 亲水性好, 来源丰富而受到重视。人们已采用过多种方法制备聚乙烯醇水凝胶, 但各种办法制得的产物往往在含水率高时强度较差, 强度高的含水率却很低, 故有高强度高含水不可两立的说法。南部昌生等人首先用反复冻结~融溶法及真空脱水法得到了高强度高含水的PVA弹性体^[1], 并进行了动物体内埋植实验。结果表明, 该弹性体具有良好的生物体相容性。类似的方法还有朴东旭等的溶剂脱水法^[2]和 Hyon 的缓慢解冻法^[3]等。本文基于南部昌生的工作, 用反复冻结~融溶法制备出了强度高达 10^5 — 10^6 Pa, 含水率为85—90%的PVA弹性体, 研究了其机械性能和水中的溶解、溶胀性能随反复冻结次数及在水中浸泡时间的变化情况, 并初步讨论了反复冻结~融溶过程的机理。实验表明, 冻结~融溶过程前后PVA的化学结构未发生变化, 弹性体中无化学交联的成分。用反复冻结~融溶法制得的PVA弹性体是一种由物理交联导致的网状结构的橡胶体, 而水分子占据着网络结构的网孔。实验还发现, 该弹性体在60℃以下难溶于水, 且在37℃的水中具有优良的机械强度的稳定性, 因而极有可能在医学上用作医疗代用材料。

实 验 方 法

采用聚乙烯醇PVA-124 ($\bar{DP} = 2400$ — 2500 , PVA% > 94%) 的日本进口分装品, 配成不同浓度的PVA水溶液。反复冻结~融溶(冻结温度 -20 — -30 ℃, 冻结时间10小时/次; 融溶温度 10 — 15 ℃, 时间2—3小时/次) 成形得到高含水PVA弹性体; 用Instron 1122 (英国) 万能试验机作拉伸试验测定高含水弹性体试样的初始强度(E)、抗张强度(σ)及断裂伸长率(L); 用重量法测定PVA弹性体的溶解百分量和溶胀度并利用NMR、IR及转靶X射线衍射等手段, 观察了制备前后PVA的物理和化学性质的变

* 1987年10月23日收到。

化。

结果与讨论

1. 高含水 PVA 弹性体的机械性能

图 1 是 PVA 含量为 15% (含水 85%) 的弹性体, 在 14℃ 时的机械性能随反复冻结~融溶次数变化的曲线(拉速 50mm/min, 间距 80mm)。从图中可以看出: (1) 初始强度 E 在最初的几次冻结中随冻结次数 n 的增加显著增大, 到 $n = 7-8$ 左右增加变得平稳; (2) 抗张强度 σ 在 $n < 15$ 时随 n 的增加而增大, 最大可达 10^6 Pa 数量级。但当 $n > 15$ 时有显著下降的趋势; (3) 随着 n 的增大, 断裂伸长率 L 变化较为平稳, 但 n 较大时随 σ 的降低而迅速降低。

可见在反复冻结次数为 12—15 的范围内高含水 PVA 弹性体机械性能最佳。

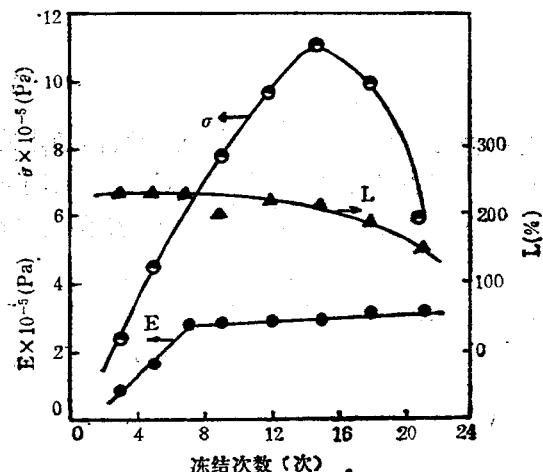


图 1 含水 PVA 弹性体机械性能和反复冻结次数的关系

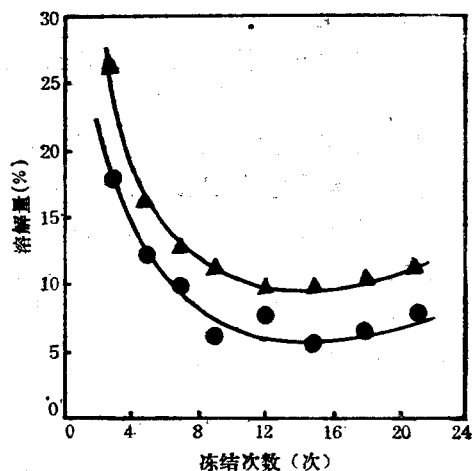


图 2 高含水 PVA 弹性体在水中的溶解量和反复冻结次数的关系

—●—初始强度; —○—断裂强度; —▲—断裂伸长率。——▲——45℃; —●——37℃; PVA wt% = 15%。

2. 弹性体在水中的溶解和溶胀性能

图 2 是弹性体分别在 37℃ 和 45℃ 的水中浸置四天后的溶解量(%)和冻结次数 n 的关系曲线。随着反复冻结次数的增加, 弹性体在水中的溶解量逐渐下降; 升高温度时溶解量增加。当温度大于 60℃ 时, 高含水弹性体可在水中迅速完全溶解。说明随着 n 的增加, PVA 弹性体中分子链之间及分子链段之间的作用力增强。这种相互作用是通过范德华力和氢键实现的, 而不是化学交联的结果, 因为化学交联的水凝胶不能重新溶于溶剂, 如辐射交联法制得的 PVA 水凝胶即使在沸水中也不能重新溶解。

高含水 PVA 弹性体浸入水中后, 初期有部分发生溶解, 一段时间后逐渐趋于稳定, 在几十个小时内溶解量达到一恒定值(图 3), 除非升高温度才能继续溶解。溶解的部分可认为是弹性体中与其它分子结合不够紧密的 PVA 分子链。这些部分相对来讲较多地分布在弹性体表面, 当表面结构松散的部分溶解以后, 溶解量就很快趋于稳定值。即在一定

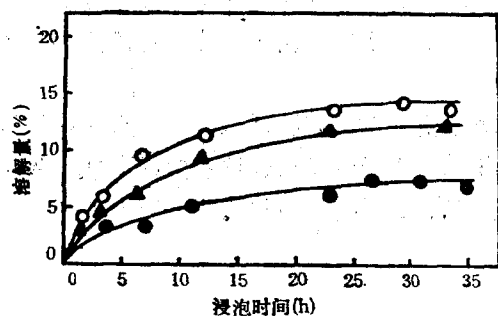


图3 高含水 PVA 弹性体在水中溶解量同浸泡时间的对应关系

PVA wt% = 15%; —○— $n = 3$;
—▲— $n = 5$; —●— $n = 7$.

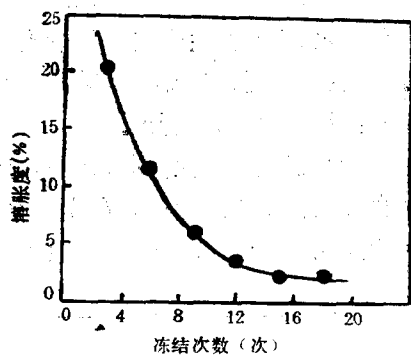


图4 高含水 PVA 弹性体在水中的溶胀度和反复冻结次数关系

PVA wt% = 10%; $T = 37^{\circ}\text{C}$.

温度下高含水 PVA 弹性体在水中的溶解量有一个极限值。

图4是10%的PVA弹性体在 37°C 水中的溶胀度和 n 的关系图(浸入时间为4天)。因溶解量相似,弹性体在水中的溶胀度亦随 n 的增加而降低,并当 $n > 15$ 时趋向稳定。另外,弹性体的溶胀度在一定条件下也有极限值(图5)。由于PVA的亲水性很好,且PVA分子在整个弹性体中只占10—15% (wt%), 因此,水分子很容易从链间的空隙中渗入弹性体,只需5—20小时即达到溶胀平衡。

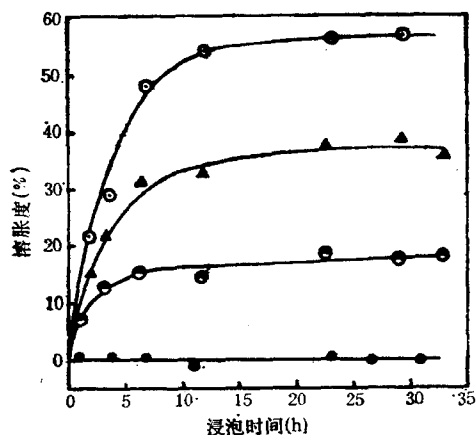


图5 高含水 PVA 弹性体在水中的溶胀度和浸泡时间的关系

$T = 37^{\circ}\text{C}$; n : —○— 3; —▲— 5;
—●— 7; —●— 12.

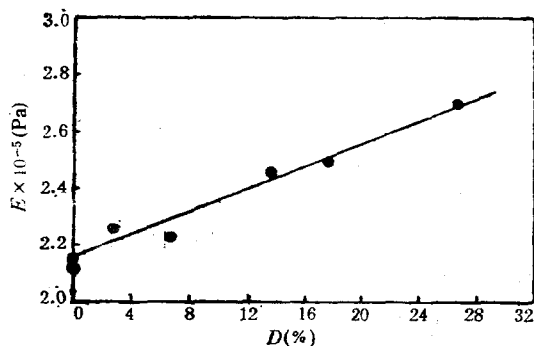


图6 干燥脱水率 D 对高含水 PVA 弹性体初始强度 E 的影响

PVA wt% = 10%, $n = 11$.

随着 n 的增加PVA分子链间作用加强,分子链结合更加紧密,链段间的空隙减小,从而导致溶胀度迅速降低。对15%的PVA弹性体,反复冻结十次以后,其溶胀度就接近或等于零(图5)。这说明弹性体中原有的水分已完全占据PVA链间空隙,不能容纳更多的水分。此时PVA弹性体只与水溶剂发生水分子的交换。

3. 高含水 PVA 弹性体机械性能的稳定性

高含水 PVA 弹性体在空气中放置会慢慢失去水分(失水速度随温度和湿度不同而不同)。弹性体变硬,初始强度增加(图 6)。这是由于失水后弹性体中分子链段间接触的机会增多,相互作用加强所致。

由于 n 较大的弹性体在水中的溶解量和溶胀度都很小,其形状、大小、含水率在浸入水中后皆变化很小。因此,在水中保存或使用其机械性能可保持稳定(图 7)。故 n 值较大的弹性体($n = 12-15$)可能适合作为体内的软组织代用材料。

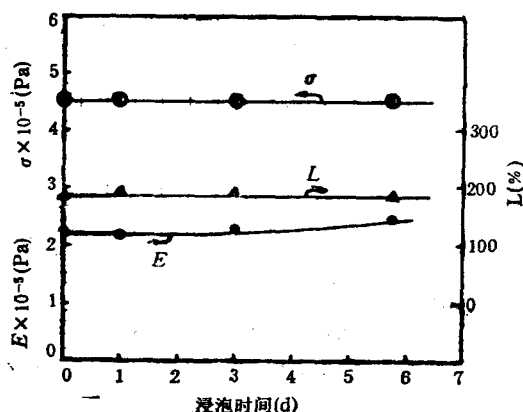


图 7 高含水 PVA 弹性体的初始强度 E , 断裂强度 σ 及断裂伸长率 L 随浸入水中时间的变化情况
PVA wt% = 10%; $n = 11$; 37°C.

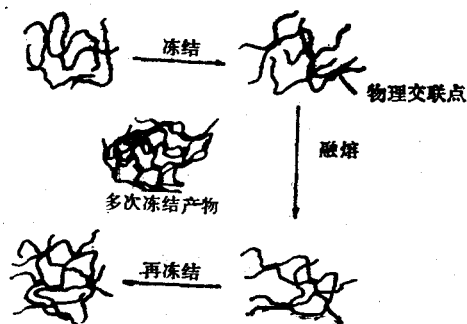


图 8 反复冻结~融溶过程机理

4. 反复冻结~融溶过程的机理

在均相的 PVA 水溶液中, PVA 分子链无规地分布在水相中,分子链间的相对流动性较大,彼此相互接触的时间短,很难达到紧密结合。冻结过程使 PVA 水溶液在某一时刻的分子运动状态被“冻结”下来。分子链在冰相中运动困难,使得分子链间彼此接触的部分能获得机会得以相互作用,以范德华力和氢键紧密结合,在某一微区内的一些分子链段可形成有序结构使结合更强,以致于在室温下解冻后,这些结合紧密的有序微区不再分开,成为“缠结点”(即在微区中分子链局部地平行排列^[4])。解冻后,其它的分子链或链段运动比较自由可形成新的运动状态。当重新冻结时又有某些新的结合紧密的有序微区形成,这些微区称为“物理交联点”(或物理缠结点),见图 8。

用溶剂脱水法得到的 PVA 弹性体样品的 X 射线衍射图上在 $2\theta \approx 19.5^\circ$ 处出现一个衍射峰^[2]。我们用反复冻结法制备的弹性体进行转靶 X 射线衍射试验也发现了类似的现象,且随 n 的增加此现象更为明显(图 9)。可见,随着反复冻结次数的增多,物理交联点不断增多, PVA 分子链由无规分布逐渐变得整体有序。众多的分子链之间的物理交联点形成网络结构(水分子占据着网孔),构成了一个紧密结合的整体——高含水 PVA 弹性体。

根据上述机理我们可以解释前面提到的高含水 PVA 弹性体的机械、溶解和溶胀性能:

随着 n 的增大和物理交联点的增多, 分子链段间相互运动受阻增大, 表现为初始强度的增加。 $n = 7-8$ 时, 交联点数趋于饱和, 分子链段的重排出现困难, 不能象开始那样一次能形成大量的新的物理交联点, 而只能在局部区域内通过分子链末端及某些少量链段的有限运动和排布, 形成少量新的交联点, 因此, $n > 8$ 时 E 增加缓慢(图 1); 交联过密时, 几乎所有的末端也被交联, 链间的相对运动极为困难, 外力的作用

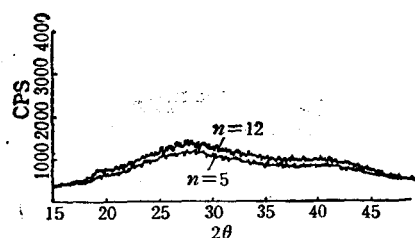


图 9 PVA 高含水弹性体的转靶 X 射线衍射谱

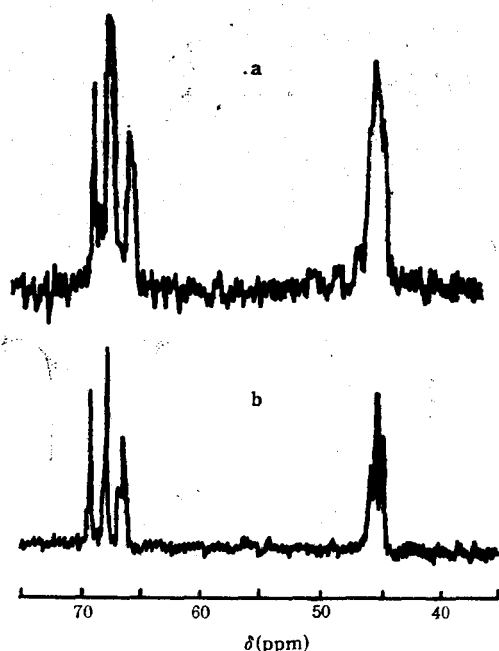


图 10 PVA 弹性体的 ^{13}C -NMR 谱

(a) 在 D_2O 溶剂下测定; (b) 加热溶解 PVA 弹性体所得溶液的 ^{13}C -NMR 谱。

(拉伸形变)很容易使弹性体的网状结构受到破坏, 所以在 $n > 15$ 时弹性体的断裂伸长率和抗张强度有明显下降的趋势(图 1)。

随着 n 的增大, 形成的网状结构愈加密集“网孔”能容纳的水分越来越少, 表现为溶胀度的下降(图 2), 甚至趋向于零。同时, 未交联的、结合松散的链段数减少, 使溶解量逐渐减小(图 2); 当温度升高时, 有些物理交联点被破坏, 使溶解量增大, 温度高于 60°C 时所有的交联点均被破坏, 弹性体完全溶于水中重新形成 PVA 水溶液, 见图 10。

实验还用核磁共振和红外光谱法研究了反复冻结过程时 PVA 自身化学结构的影响。没有发现任何化学变化, 证明冻结~融溶过程中无化学交联发生。而仅仅是一个物理的过程。

参 考 文 献

- [1] 南部昌生, 高分子加工(日本), 1983, (32), 523.
- [2] 朴东旭、戚文淑、胡元洁、李淑荣, 精细高分子化学论文报告会预印集, 广州, 1986, p35.
- [3] Hyno, S. H. IKaDa, Y. Report of the Poval Committee, 1983, (83), 91.
- [4] 冯新德、唐敖庆、钱人元、何炳林、于同德、林尚安等,《高分子化学与物理专论》, 中山大学出版社, 1984, p139-152.

HIGH WATER CONTENT POLY (VINYL ALCOHOL) ELASTOMER

LI Ximing, LIU Chengjie, CHEN Wenming and YUAN Zhijian

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

High water content poly (vinyl alcohol) elastomers were prepared by repeated freezing-thawing process and the mechanical properties, degree of swelling and solubility of the elastomers have been studied in detail. The results show that the elastomers have both high water content (85—90%) and high tensile strength (10^5 — 10^6 Pa) simultaneously and their properties have excellent stability when soaked in water at the temperature of 37°C.

Key words Poly (vinyl alcohol), Hydrogel, Crosslinking