

·研究简报·

聚乙烯醇衍生的聚离子复合物的研究

IV. 聚离子复合物膜的力学行为及透过性能*

王 林 丁 虹 李福绵

(北京大学化学系,北京,邮政编码:100871)

关键词 聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物(EVA)、聚离子复合物膜、力学性能、透过性能

聚离子复合物(PICs)膜对水、小分子电解质和低分子物质具有很高的透过性,而高分子物质则不易通透,因此,作为血液透析用的半透膜而受到很高的评价^[1-4]。然而,普通的PICs,如由聚苯乙烯磺酸钠和聚乙烯基苄基三甲基氯化铵形成的所谓“IOPLEX101”,由于其结构中离子键的密度甚大,分子链的运动受到很大的抑制,在干燥状态时呈硬而脆的性质;在吸湿态时,又因离子键的水合使其强度显著下降,当吸水率在80%以上时,其强度甚至完全丧失。

聚乙烯醇(PVA)是一种成膜性非常好的高聚物,而且在PVA分子键中存在着许多可供化学修饰的羟基,经酯化、缩醛化等反应很易以不同的取代度将可解离基团引进其分子链中,并由此可制备出具有不同离子键密度的PVA型PICs^[5]。实验表明,这类PIC的吸水性、血液相容性等性质和组分聚离子的取代度,即PIC结构中的离子键密度有密切的关系^[6]。由于聚离子的取代度不同,聚离子之间的相互作用如静电作用、氢键、疏水相互作用等会有所不同,所以,由这些聚离子所形成的PIC的强度亦会受到聚离子取代度的影响。PIC的力学行为呈现对聚离子取代度的某种依赖性。因此,通过适当地调节聚离子的取代度和引进不同的取代基结构,或者利用PVA的共聚物如乙烯-乙醇共聚物(EVA)作为基材,可能制备出具有典型PIC特点,同时又具有良好力学性能(PVA型PIC)材料。

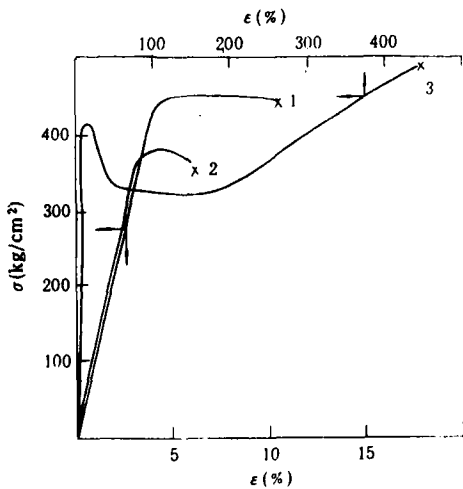
聚乙烯醇(PVA)型PIC和乙烯-乙醇共聚物(EVA)型PIC的合成及膜的制备见文献[7]。

PIC膜的力学性能是用DL-1000B型电子拉力实验机测定,拉伸速度2 mm/min。测定用膜的长×宽×高分别为34.0×3.0×0.25 mm。测定前需将膜置于一定湿度的环境中,湿度是用无机酸如由浓度为22、28、40 wt%的硫酸溶液所提供的,如由浓度为22、28、40 wt%的硫酸溶液所提供环境的相对湿度分别为90、80、60%。

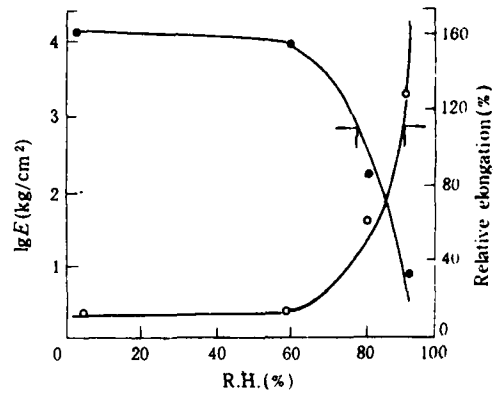
* 1992年10月7日收到

Tab. 1 Mechanical property of PICs membranes

	Substitution Degree of PICs(n%)		Tensile strength	Elongation relative	Modulus
	PA	PC	(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)
P-CANI	47	46	394	9	17000
P-CANI ₁	47	50	379	11	15700
P-SANI	27	50	441	10	17000
E-SAIN	8	46	352	32	850
Cuprophane			343	5	10600
PVA[4]			357	220	2214

Fig. 2 Stress(σ)-Strain(ϵ) Diagrams of PICs Membranes,

(1) P-SANI membrane, (2) Cuprophane, (3) EVA Membrane

Fig. 3 The Influence of relative humidity (R.H.) on modulus(E) and relative elongation of PIC membrane; P-CANI

当聚离子的取代度增加时,所形成的PIC膜的交联密度随之而增加,PIC膜的断裂强度、伸长率皆明显下降,而弹性系数则急速增大.这种情形同交联天然橡胶很类似,众所周知,当橡胶的交联密度过大时,橡胶变得逐渐丧失其弹性,而呈现出硬而脆的性质.

Tab. 2 The influence of substitution degree of PICs on their mechanical property *

Substitution degree of PICs(n%)		Tensile strength	Relative Elongation	modulus
PA	PC	(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)
38	23	443	181	244
38	46	352	32	853
62	66	264	3	8800

* E-SANI membrane

由于结构中大量的离子键的存在,PIC膜对水和其它多种物质具有很强的吸着性.在相对湿度为50%的环境中,PIC的一个离子键大约能吸附约2.8当量的水分子^[7].当湿度

接近100%时,由于离子键的水合作用再加上 PIC 膜结构中的微小空隙的毛细现象,PIC 膜的吸水率可大幅度上升.当吸水率较低时,由于水的增塑作用,PIC 膜变得较软.在一定湿度的环境中,测定其力学性能随环境湿度的变化则如图3所示.

当环境湿度增加时,PVA 衍生物的 PIC 膜由于吸水率的增高而使弹性模数(E)急速下降,断裂强度也降低而伸长率则随着湿度的增加而显著增大.如在相对湿度为60%以下的环境中,PIC 膜的弹性模数在200 kg/cm²以下,而伸长率则可在50%以上.PVA 衍生物的 PIC 膜即使在相对湿度为90%的环境中,其断裂强度也可维持在100kg/cm²左右.而在同样条件下,普通的 PIC 膜如 Ioplex101,其强度则能丧失殆尽^[8].从力学性能的观点来看,EVA 衍生物的 PIC 要具有更大的优越性.

作为生物医用材料 PIC 之所以引人注目的原因之一在于其良好的透过性能.PVA 衍生物的 PIC 膜对水溶性低分子物质如尿素、NaCl 等显示出很高的透过性.而对分子量较大的物质则不易通透.如表3所示,PIC 膜对 NaCl 和尿素有较大的透过性.而对分子量较大的维生素 B₁₂的透过性则相对较小.

Tab. 3 Permeation property of PICs membranes

Solutes	Apparent permeation ratio of PICs membranes P (cm ² /s [*])		
	P-CANI	E-SANI	Cuprophane
NaCl	—	3×10^{-6}	2×10^{-8}
Urea	9×10^{-7}	5×10^{-7}	1×10^{-7}
Glucose	—	3×10^{-7}	—
P-Toluene-sulfonic Acid	3×10^{-7}	—	1×10^{-7}
Vitamin B ₁₂	5×10^{-8}	—	4×10^{-8}

* E-SANI membrane

将 PIC 膜和广泛作为血液透析膜使用的铜纤膜(cuprophane)比较,可以看到两者之间具有很相似的透过性能.

由于 PVA 衍生物的 PIC 具有良好的血液相容性,和对水及小分子物质显示出的高透过性,并且制备容易,还可以利用交联剂如戊二醛的交联或利用聚酯纤维织物的补强等方法以进行其结构强化,则这类材料可望在血液透析等方面有其潜在应用的可能性.关于 PVA 型 PICs 的血液相容性将另文发表.

致谢 本论文写作过程中,承蒙冯新德教授的指教和关心,谨致谢忱.

参 考 文 献

- [1] Refojo, M. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3417
- [2] Refojo, M. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1991
- [3] Mocheals, A. S., *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 32
- [4] 土田英俊, 堀江一之, 阿部康次编, 高分子集合体, 学会出版センター, 1983
- [5] Li, F. M., Wang, L., Feng, X. D., *Polym. Commun. Eng. Ed.*, Beijing, 1985, (4), 382
- [6] Li, F. M., Wang, L., Feng X. D., *Polym. Commun. Eng. Ed.*, Beijing, 1985, (4), 390

- [7] Micheals, A. S. , Falkenstein, G. L. , Skneider, N. S. , *J. Phys. Chem.* ,1965,69,1456
- [8] Vogel, M. X. , Cross. R. A. Bixler, H. J. , Guzman, R. J. , *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.* ,1971,A4031, 675

POLYIONIC COMPLEXES DERIVED FROM POLYVINYL ALCOHOL
IV. MECHANICAL BEHAVIOR AND PERMEABILITY OF POLYIONIC
COMPLEXES MEMBRANES PREPARED FROM PVA AND ETHYLENE-VINYL
ALCOHOL COPOLYMER

WANG Lin, DING Hong, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

The mechanical behavior of polyionic complex (PIC) membranes derived from polyvinyl alcohol (PVA) or ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA) have been investigated. The presence of ethylene block segment in the backbone of polyions can endow PIC membranes with more toughness. Increasing the degree of substitution of the polyions, the formed PIC becomes harder and more brittle. Under the environment of relative humidity (R. H.) of 40%, the tensile strength, relative elongation and modulus of PICs are at about 300 kg/cm², 10% and 8×10³ kg/cm², respectively, whereas in the environment of 90% R. H. , these of PICs derived from EVA are at about 90 kg/cm², 150% and 13 kg/cm², respectively, better than that of PVA derived polyionic membrane and ordinary PIC such as Ioplex 101. The permeability of PIC membranes derived from EVA have also been studied.

Key words Polyvinyl alcohol, Ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA), Polyionic complex membranes, Mechanical behavior, Permeability