

低温聚乙烯醇(PVA)水凝胶结构的初步研究*

黄光琳 冯雨丁 贺建业

(四川大学化学系,成都,邮政编码: 610064)

摘 要

本文采用透射电子显微镜(TEM)研究了低温 PVA 水凝胶的结构,直接观察到该体系呈明显的相分离结构,可将所形成结构视为聚集态水平上的宏观网络结构,认为正是这种网络结构的形成而赋予了体系强度和弹性。观察到,随着冷冻时间的增长,逐渐形成完善的网络结构,随着体系中 PVA 浓度的增大,网络结合得更加紧密。还从 DSC 测定了该相分离结构解体的热焓变化,进一步证实了显微镜的观察结果,提出了该体系凝胶化过程的宏观机制。

关键词 低温水凝胶、网络结构、聚乙烯醇

某种浓度的 PVA 水溶液经一定条件的低温处理后,能够形成具有含水量在 85% 以上的高强度弹性体,称之为低温 PVA 水凝胶。尽管现在对这种水凝胶的结构以及形成机理所知极为有限,但由于其一些独特的性能,已使其得到广泛的应用。如将它作为药物缓释载体^[1]、冷包装材料^[2]、蓄冷介质^[3]、酶的固定化载体^[4]以及各种生物医用材料^[5]。同时它也引起了高分子理论工作者的极大兴趣,并开始进行了一些研究^[6-8]。

本文采用 TEM 对该水凝胶的结构进行了观察和研究,并由 DSC 测定定量佐证了显微镜观察结果。

实 验 部 分

1. 材料及样品制备

实验中所使用聚乙烯醇(PVA)由四川维尼纶厂生产,白色絮状,聚合度为 1700 ± 50 ,醇解度为 $99.0 \pm 0.5\%$ 。使用前进行了初步的纯化。

将 PVA 配制成一定浓度的水溶液,放入冷冻箱中在 0°C 以下冷冻一定的时间,取出室温解冻,即制得低温 PVA 水凝胶样品。

2. 测试方法

将 PVA 水溶液盛在玻璃盘中,放入冷冻箱中冷冻,取出解冻,室温水溶胀,进行低温超薄切片 ($<100.0\text{nm}$),所得薄片样品直接置于 JEM100CX-II 型透射电子显微镜(日本电子公司)下观察。

采用 Perkin-Elmer DSC-II 型热分析仪进行示差扫描量热分析,用铟为校正标准。

* 1990年10月31日收到

将 15mg 左右的凝胶样品放于液体盘(或称封闭盘)中,密封。升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

结 果 及 讨 论

图 1 所示为放大 20000 倍达溶胀平衡的低温 PVA 水凝胶冷冻切片 TEM 照片。从图中可明显看到体系由于相分离所呈现出的网孔状结构。虽然许多研究报道都认为低温 PVA 水凝胶属物理交联网络结构,但直接的实验结果报道较少,本工作取得了凝胶网络结构的直接证明,认为其属于聚集态水平上的网络结构。

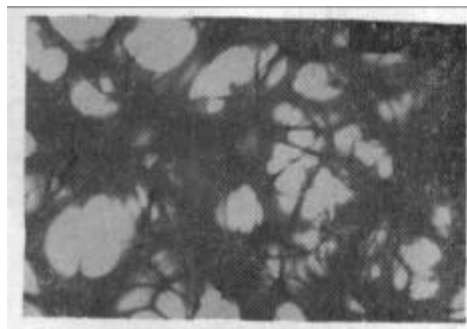


图 1 低温 PVA 水凝胶冷冻切片 TEM 照片($\times 20000$)



图 2 浓度 12%, 253K 冷冻 12h 的样品冷冻切片 TEM 照片($\times 20000$)

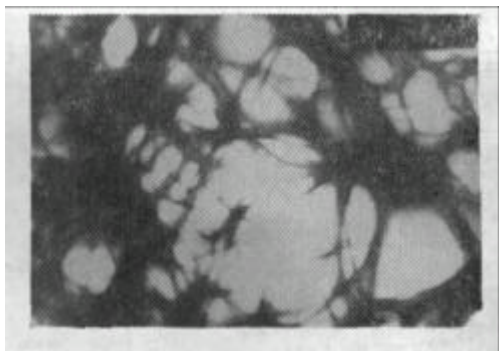


图 3 浓度 12%, 253K 冷冻 24h 样品冷冻切片的 TEM 照片($\times 20000$)

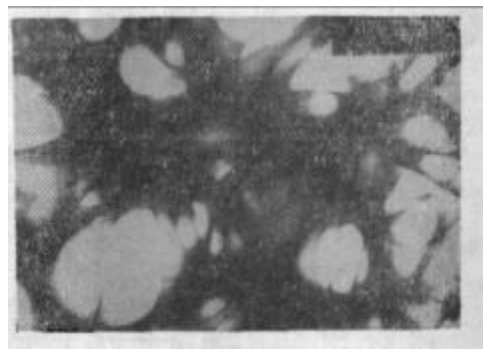


图 4 浓度 12%, 253K 冷冻 48h 样品冷冻切片的 TEM 照片($\times 20000$)

从定浓度定冷冻温度而经不同冷冻时间样品的冷冻切片 TEM 照片(图 2—5),明显地观察到了凝胶的形成过程。当对浓度为 12% 的 PVA 水溶液在 253K 冷冻 12h 时,透射电镜照片上只出现了固液相分离状况,这时尚无较明显的网孔结构形成。继续冷冻 24、48h,观察到由相分离所致的网孔由稀疏到紧密,逐渐形成和趋于完善。这种变化趋势与其宏观力学性能的测试结果趋于一致^[9]。

对以上实验结果,我们的初步看法如下。PVA 水溶液在室温存放或降低温度的情况下,会变浑浊甚至失去流动性(凝胶化),这是由于次价力(特别是氢键力)的作用,PVA 大分子会发生相互缔合(aggregation),形成聚合物簇(或称大分子间复合物)。对于给定浓度的 PVA 水溶液,聚合物簇结构必须在低于某一温度下才能形成,形成簇结构后,则溶液中一部分高分子链活动受限,溶液粘度势必趋于增大。从图 6 可见,随着温度的降低,



图 5 浓度 8%, 253K 冷冻 24h 样品冷冻切片的 TEM 照片($\times 20000$)

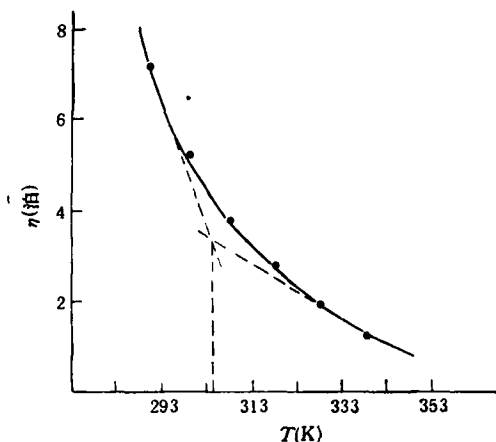


图 6 PVA 水溶液粘度与温度关系图

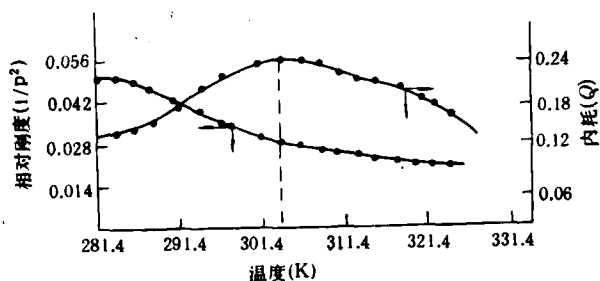


图 7 低温 PVA 水凝胶扭变曲线

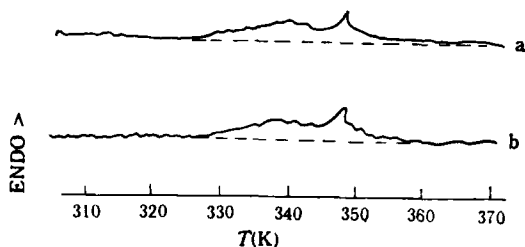


图 8 低温 PVA 水凝胶熔化 DSC 谱图

(a) 10%, 冷冻 48h; (b) 10% 冷冻 72h

到某一温度后曲线斜率发生变化, 粘度骤增, 认为此时开始形成了聚合物簇结构。

同时作凝胶的扭摆分析 (TBA), 也观察到在相同温度下有一内耗峰出现 (图 7)。认为是聚合物簇结构形成的反映。

通过大分子链的逐步缔合, 体系首先发生相分离 (图 2), 当外界条件改变促使这种缔合作用增强时, 所形成的聚合物簇结构相互联结, 形成一个在聚集态水平上的交联网络结构 (图 3)。当然未经低温处理所形成的网络体, 其强度是很低的。经过低温处理后, 体系中部分水^[10]结冰, 体积胀大, 则对所形成的聚合物簇产生压力, 使聚合物链挤得更紧, 聚合物

间相互作用增强, 聚合物簇结构的体积变小, 结合得更加紧密。而解冻后, 室温下这些由冷冻所形成的聚合物簇结构并不解体, 因而低温水凝胶具有高强度和高弹性。

将图 3 和图 5 相比较, 可以看出相同冷冻条件下, 浓度愈大, 其网络结合得愈紧密。很显然, 浓度愈大, 体系中聚合物簇的数目愈多, 亦即“交联点”的密度增大, 网络结构就更紧密, 力学强度也随之增大^[9]。

该低温水凝胶系热可逆型, 加热至 353K 左右, 则凝胶解体, 回复到溶液状态。图 8 为其熔化的 DSC 谱图。

测定了定浓度定冷冻温度, 不同冷冻时间所制备凝胶的熔融热(图 9), 以及定冷冻条件下, 熔融热随浓度的变化(图 10)。可见冷冻时间愈长, 则解体所吸热愈多, 浓度愈大, 解体所吸热也愈多, 这与前面的解释是完全一致的。

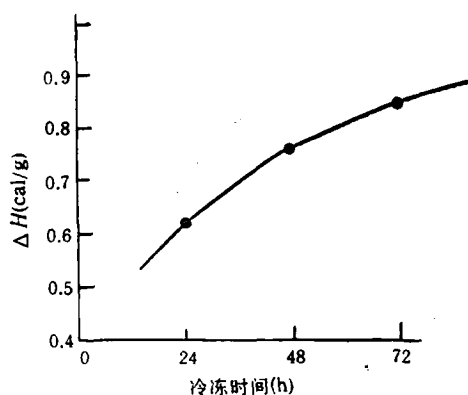


图 9 低温 PVA 水凝胶熔化焓随样品冷冻时间的变化

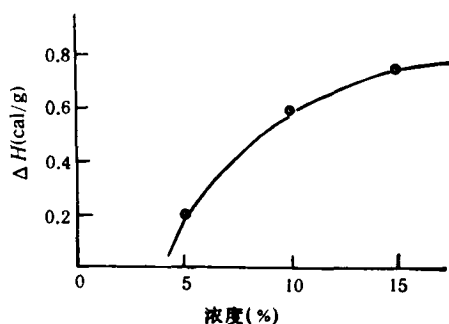


图 10 低温 PVA 水凝胶熔化焓随样品浓度的变化

从电泳直接观察和研究低温 PVA 水凝胶的宏观网络结构及其形成过程, 可以认为 PVA 水溶液的凝胶化是通过体系相分离, 形成聚合物贫、富相, 富相(聚合物簇)相互联结形成网络结构而发生的, 低温处理的作用是加剧相分离, 促使聚合物之间相互作用增大, 从而使体系力学强度增大。这一形成网络结构的过程属物理交联。

参 考 文 献

- [1] Nipponoil Co; Ltd., Jpn. KoKai Tokky Koho, JP58-92359
- [2] Nipponoil Co; Ltd., Jpn. KoKai Tokky Koho, JP57-190072
- [3] Nambu, Masao, Eur. Pat. Appl., EP70986
- [4] Nambu, Masao, Eur. Pat. Appl., EP58497
- [5] 南部昌生, 高分子加工, 1983, 32(1), 523
- [6] Nishinari, K. Polym. Commun., 1983, 24(11), 345
- [7] Туль, В. Е. Висок. Соед., Том(A), 1976, 18(1), 118
- [8] Lozinsky, V. I. Colloid & polym. Sci., 1986, 246, 19-24
- [9] 黄光琳、冯雨丁、贺建业, 高等学校化学学报, 1991, (4), 564
- [10] 冯雨丁, 四川大学学报(自然版), 1989, 26(4), 470

STUDIES ON STRUCTURE OF CRYO-PVA-HYDROGEL

HUANG Guanglin, FENG Yuding, HE Jianye

(*Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, Post code: 610064*)

ABSTRACT

Cryo-hydrogel-rubbery elastomer, containing above 85% water was prepared by freezing aqueous solution of poly (vinyl alcohol) (PVA). Structure of cryo-PVA-hydrogel was studied by TEM. Experimental results showed that the cryo-hydrogel was a non-covalent bonded gel formed due to linking of polymer "clusters". Electron microscopy demonstrates the heterogeneous porous structure of the cryogel. It was found that the porous structure become more and more perfect with increasing the freezing time and polymer concentration. It is considered that phase separation plays an important role in gelation. The freezing is to encourage the phase separation and reinforce the mechanical strength.

The results of DSC are in accordance with the results above.

Key words Cryo-hydrogel, Network structure, Poly (vinyl alcohol)