



PVA/PAA/BC 复合水凝胶的制备与性能

沈惠玲¹, 龙丽娟¹, 贾士儒², 张贵才²

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457;

2. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

摘要: 利用冰冻-解冻循环法制备聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酸(PAA)/细菌纤维素(BC)复合水凝胶. 研究 BC 与单体丙烯酸(AA)用量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的力学性能和溶胀特性的影响,初步探讨 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 pH 敏感性. 实验结果表明:随着 BC 添加量的增多,PVA/PAA/BC 复合水凝胶的含水率和拉伸强度与 PVA/PAA 水凝胶相比均有一定程度的提高,SEM 表明复合水凝胶的网络交联点增多;加入 AA 会使复合水凝胶拉伸强度减小,但溶胀性能提高很多. 综合考虑,BC 添加量为 4%,AA 添加量为 8%时,各项性能均较好.

关键词: 聚乙烯醇; 聚丙烯酸; 细菌纤维素; 复合水凝胶

中图分类号: TQ317 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)03-0024-05

Preparation and Properties of PVA/PAA/BC Composite Hydrogel

SHEN Hui-ling¹, LONG Li-juan¹, JIA Shi-ru², ZHANG Gui-cai²

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: By means of refrigeration cycle method, the PVA/PAA/BC composite hydrogel was prepared. The effect of content of either BC or AA monomer on the mechanical and swelling properties of PVA/PAA/BC composite hydrogel were investigated. The pH sensitivity of PVA/PAA/BC composite hydrogel was also preliminary discussed. The results show that with increasing the content of BC, the water retention ability, and tensile strength of PVA/PAA/BC have enhanced in a certain degree, comparing with that of the PVA/PAA hydrogel. The SEM analysis indicates that there were more network cross-linking spot in the structure of composite hydrogel. Otherwise, when adding AA, the tensile strength of composite hydrogel decreases, but the swelling properties is increased obviously. At the condition of the BC content was around 4%, the AA content was around 8%, the comprehensive properties of PVA/PAA/BC composite hydrogel were at balanced.

Keywords: PVA; PAA; BC; composite hydrogel

聚乙烯醇(PVA)水凝胶由于具有良好的生物相容性,作为医疗代用材料具有潜在的应用前景. 有关该类水凝胶的研究进行得较早也较深入,PVA 的高分子链上不含有离子基团,pH 改变时,它不发生体积相变^[1-2]. 聚丙烯酸(PAA)是一种阴离子型聚电解质,PAA 分子链上大量的羧基基团具有亲水性,并可电离产生羧基离子,对电场刺激、温度和 pH 的刺激具有响应性^[3-4]. 因此,通常人们利用 PAA 的可电离性和 PVA 较好的力学强度及良好的弹性将二者进行复

合,可得到既具有力学强度,又具有刺激响应性的高分子水凝胶.

由木醋杆菌通过发酵过程生产的细菌纤维素(BC)是一种生物纳米材料,它具有许多对于生物医学领域非常宝贵的特性,包括其良好的纳米纤维网络、亲水性、力学性能和生物亲和性等,其本身也属于天然高分子水凝胶的范畴,在生物及医药方面的应用得到了人们的关注^[5-7].

本文通过冷冻-解冻技术制备 PVA/PAA/BC 复合

水凝胶,研究不同 BC 及 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶力学性能和溶胀特性的影响,初步探讨 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 pH 敏感性。

1 材料与方法

1.1 材料

聚乙烯醇,牌号 PVA 1799,福建纺织化纤集团有限公司;无水葡萄糖,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;磷酸氢二钠,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;冰醋酸,化学纯,天津市江天化工技术有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,天津市化学试剂研究所;过硫酸钾,分析纯,天津市天大化工实验厂;木醋杆菌,菌株 M12,天津科技大学工业发酵微生物教育部重点实验室提供;蛋白胨,生化试剂,天津市北方天医化学试剂厂;酵母粉,生化试剂,上海蓝季科技发展有限公司。

1.2 BC 悬浮液的制备

1.2.1 BC 的培养

取一环活化好的斜面种子接入液态培养基,30℃振荡培养,摇床转速为 160 r/min,作为种子。以一定的接种量接入液体培养基(无水葡萄糖 25 g/L,蛋白胨 10 g/L,酵母粉 7.5 g/L,磷酸氢二钠 10 g/L,冰醋酸 2.5 ml/L,pH 6,121℃灭菌 20 min),接种时充分振荡,使菌液均匀。30℃恒温静置培养 4 d,收集培养产生的 BC 膜。

1.2.2 BC 膜的后处理

膜取出后,用水多次冲洗,除去膜表面培养基及杂质。将膜浸泡于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,100℃水浴中煮至膜呈乳白色半透明状,除去液膜中的菌体和残留培养基。用蒸馏水多次冲洗,用 pH 试纸轻压膜测 pH 至 7,冷却至室温,浸泡于蒸馏水中备用。

取一定量的 BC 湿膜碎片置于烧杯中,向烧杯中加入一定量的蒸馏水,放入超声波细胞粉碎机中。在一定的工作时间、间隔时间、工作次数、功率下,将其制成稳定的 BC 悬浮液。

1.3 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的制备

将 AA 溶液加入到 PVA 溶液中混合均匀,并经化学引发发生聚合反应;把 BC 处理成稳定的悬浮液后再与 PVA/PAA 溶液形成稳定均一的溶液,然后置入一定的模具中进行冰冻-解冻循环过程,循环 5 次,形成 PVA/PAA/BC 高分子复合水凝胶。

1.4 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的力学性能测试

将制得的水凝胶吸去表面浮水,用哑铃型标准模

具切制成样条,按照 GB 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》对其进行力学性能测试,拉伸速率 100 mm/min。

1.5 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的溶胀性能测试

1.5.1 溶液固含量的测定

称量约 5 g 试样,置于烧杯中,慢慢摇动烧杯,使试样均匀铺满杯底,然后放入烘箱中,于 120℃干燥 6 h,取出,放入干燥器中冷却至室温,然后称量,直至质量恒定。样品固含量按照式(1)进行计算。

$$\text{固含量} = (m'/m) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为称取试样质量, m' 为试样绝干质量。

1.5.2 含水率测试

将制备好的水凝胶放入蒸馏水中,浸泡 72 h 后取出,用滤纸擦去水凝胶表面的水,称其湿质量。再将其放入 120℃烘箱中烘干至质量恒定,称其干质量。水凝胶的含水率按式(2)计算。

$$\text{含水率} = (m_s - m_d)/m_s \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_s 为水凝胶的湿质量; m_d 为烘干后的质量。

1.5.3 溶胀比测试

用称重法测定水凝胶在蒸馏水中的溶胀比(SR)。将水凝胶在水中溶胀 24 h 使其达到溶胀平衡后,用滤纸擦去水凝胶表面的水,称量。溶胀比按照式(3)进行计算。

$$\text{SR} = m_e/m_d \quad (3)$$

式中: m_e 为水凝胶在水中达到溶胀平衡状态时的质量; m_d 为干燥后的凝胶质量。

1.5.4 溶胀动力学测试

称取质量为 m_0 的干凝胶放在蒸馏水中,每隔一段时间 t 称量一次,称得 t 时的湿质量 m_t ,直到随时间变化水凝胶的质量变化很小或不变为止。试样在不同时间的溶胀比(SR_t)按照式(4)进行计算。

$$\text{SR}_t = (m_t - m_0)/m_0 \quad (4)$$

1.5.5 pH 敏感性测试

用 HCl, NaH₂PO₄, 柠檬酸, NaHCO₃, NaOH 等配成 pH 为 1、3、5、7、10 的缓冲溶液;用 NaCl 溶液调节各缓冲溶液的离子强度,使不同 pH 缓冲溶液的离子强度相同。称取一定量的干凝胶放入上述溶液中,充分溶胀至平衡,取出水凝胶,称量,用公式(3)计算出水凝胶在不同 pH 的缓冲溶液中的平衡溶胀比 SR。绘制 SR 随 pH 变化的曲线图,可知水凝胶的 pH 敏感行为。

1.6 PVA/PAA/BC 复合水凝胶断面形态观测

将试样在液氮中充分冷冻,变脆后折断,取其断面并在真空镀膜机中利用溅射法对其表面喷金,用扫

描电镜观测凝胶断面形态.

1.7 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 DSC 分析

对于凝胶样品进行 DSC 分析. 温度范围为室温至 300 °C; 升温速率 10 °C/min.

2 结果与讨论

实验中不同配方的设计见表 1. 不同系列样品均固定 PVA 的量, AA 和 BC 的添加量以 PVA 质量为基准, $K_2S_2O_8$ 的添加量为 AA 质量的 2%.

表 1 实验配方设计
Tab.1 Experimental design

系列	PVA	AA 添加量/%	BC 添加量/%	$K_2S_2O_8$ 添加量/%
1	固定	0、5、8、10	0	2
2	固定	8	0、2、3、4、5、6	2
3	固定	0、5、8、10	4	2
4	固定	8	4	2

2.1 PVA/PAA/BC 溶液固含量的影响因素

2.1.1 单体 AA 添加量

因固含量对最后形成凝胶的力学性能产生一定的影响, 故讨论添加 AA 对固含量的影响, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知: AA 的加入使体系固含量略有降低, 这可能是由于 AA 用量较少, 聚合反应生成的大分子聚合物较少, 不足以抵消 AA 溶液中水对体系固含量的降低作用, 所以固含量略有降低; 但随着 AA 用量的增加, 固含量上升, AA 添加量为 8% 时, 固含量与纯 PVA 溶液差别较小, 可认为 8% 为 AA 最佳添加量.

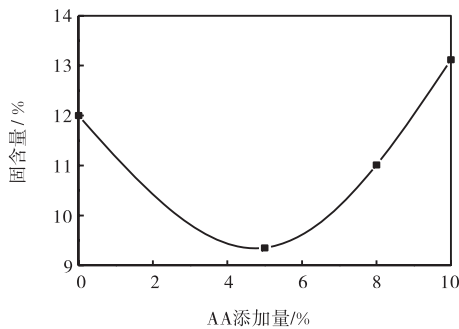


图 1 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 溶液固含量的影响

Fig.1 Effect of AA concentrations on the solid content of solution

2.1.2 BC 添加量

BC 经超声波细胞粉碎机处理后所制得的悬浮水溶液的分散性较好, 稳定性良好, 纤维长度较长, BC 悬浮液几乎呈胶体状. 由图 2 可以看出, BC 悬浮液与 PVA/PAA 溶液混合后, 溶液固含量变化较大, 原因

是 BC 悬浮液含水量大, 所以, 以下均统一了体系的理论固含量.

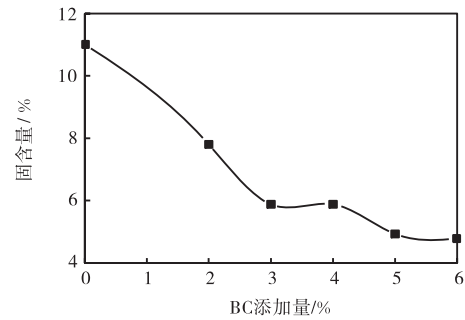


图 2 BC 添加量对 PVA/PAA/BC 溶液固含量的影响

Fig.2 Effect of bacterial cellulose concentrations on the solid content of solution

2.2 BC 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶性能的影响

2.2.1 力学性能

图 3 为复合水凝胶力学性能随 BC 添加量变化的曲线.

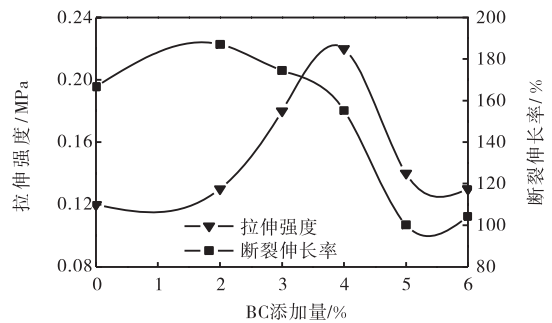


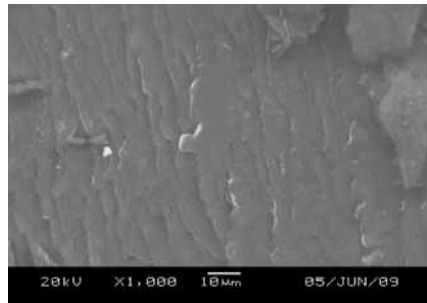
图 3 BC 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶力学性能的影响

Fig.3 Effect of bacterial cellulose content on the mechanical properties of composites

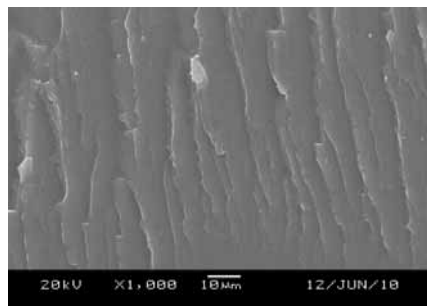
从图 3 中可以看出: 随着 BC 添加量的增多, 拉伸强度呈上升趋势, 当 BC 添加量超过 4% 时, 拉伸强度下降, 随后基本上趋于平衡. 这主要是因为, BC 制备成悬浮液时, 其体系中含有大量的游离羟基, 能与 PVA 中的羟基相互作用形成氢键, 随着 BC 添加量的增多, 所形成的氢键数目也越多, 形成的链间氢键结合点增多, 导致凝胶的交联密度变大. 同时, 少量的 BC 加入到 PVA/PAA 中, BC 的网络结构能与 PVA/PAA 的网络结构交联, 使二者的网络结构更加紧密, 因此需用较大的力才能破坏 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的网络结构, 故拉伸强度上升. 再增大 BC 的添加量, 由于溶液体系固含量太低, 相当于降低了 PVA 的浓度, 故拉伸强度有所下降; 随着 BC 添加量

进一步增加,由于 PVA 分子包裹着一部分 BC,使得所有的 BC 不能完全与 PVA 相互接触,导致凝胶的交联密度变化不大,故拉伸强度趋于稳定.

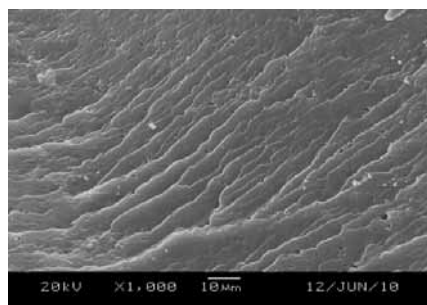
图 4 为复合水凝胶断面的扫描电镜图片.



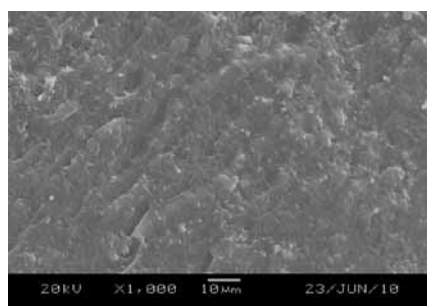
(a) PVA



(b) PVA/PAA



(c) PVA/PAA/BC (2%)



(d) PVA/PAA/BC (4%)

图 4 复合水凝胶断面的扫描电镜图片
Fig.4 SEM of composite hydrogel

从图中可以看出,PVA/PAA 水凝胶与纯 PVA 水

凝胶的断面结构差别不大,PVA/PAA/BC (2%) 断面的层状结构较明显,这可能是因为 BC 与 PVA 和 PAA 之间产生氢键作用,两相之间界面作用力增加,PVA/PAA/BC (4%) 中的层状结构更加明显,说明了 BC 的加入使该复合水凝胶的拉伸强度有所提高.

2.2.2 含水率

图 5 为复合水凝胶含水率随 BC 添加量变化的曲线,从图中可以看出:BC 添加量小于 2%时,水凝胶的含水率上升,BC 添加量的增加到一定程度后含水率趋于恒定.由于 BC 的加入,使得 PVA、PAA 与 BC 间发生相互作用,PVA 分子内与分子间的氢键减少,导致水凝胶的网格结构间间隙变大,从而所含的水分越多,故含水率上升.但 BC 加到一定浓度时,PVA 与 BC 的相互作用达到了极限,再增大 BC 的添加量,体系内形成的物理交联点也基本上保持不变,因此含水率也几乎不变.

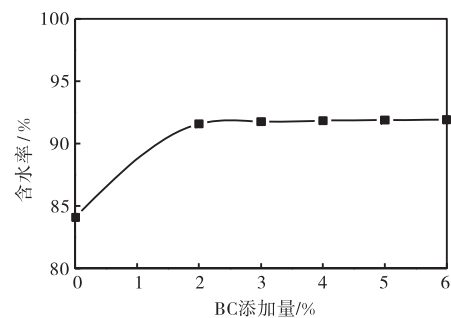


图 5 BC添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶含水率的影响

Fig.5 Effect of bacterial cellulose concentrations on the water content of composites

以上综合说明了不同添加量 BC 对 PVA/PAA/BC 水凝胶的影响.通过以上分析,可以看出,当 BC 添加量为 4%时,PVA/PAA/BC 水凝胶的各项性能达到最优.因此,在以下分析中,添加到水凝胶中的 BC 质量均为 PVA 质量的 4%.

2.3 单体 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶性能的影响

2.3.1 力学性能

AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶力学性能的影响见表 2.从表 2 中可以看出:添加 8%的 AA,复合水凝胶的拉伸强度降低,断裂伸长率增加.这可能是因为:加入 AA 使复合材料中的有机相含量增大,而有机相在湿态下的强度一般较低,所以复合材料的拉伸强度减小;但使 PVA 网络结构中结合的自由水增加,故断裂伸长率有所增加.添加 10%AA 后,由于溶液实际固含量太低,所形成的水凝胶测试拉伸

强度数据时误差较大,故选取最佳添加量为 8%.

表 2 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶力学性能的影响

Tab.2 Effect of AA content on the mechanical properties of PVA/PAA/BC composite hydrogel

复合水凝胶	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PVA/BC(4%)	0.25	125.13
PVA/PAA(8%)/BC(4%)	0.22	155.22

2.3.2 溶胀性能

AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶平衡溶胀比和溶胀动力学的影响见图 6、图 7. 从图 6 和图 7 可以看出: 复合水凝胶溶胀比随 AA 添加量的增加而增大. 这可能是因为 PAA 中含有比羟基亲水性强的羧基,随着 AA 添加量的增加,复合水凝胶中羧基数目增多,溶胀比增大,且 PAA 中羧基和复合水凝胶中羟基的协同作用增强. 同时,加入经 NaOH 中和的 AA,复合水凝胶在形成交联密度适当的网络结构的同时,它也能提高复合水凝胶内部的离子化程度,它的渗透性增大,影响复合水凝胶的溶胀比.

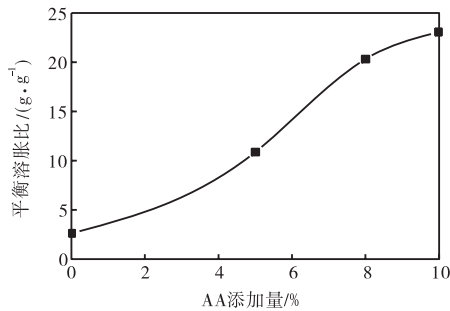


图 6 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶平衡溶胀比的影响

Fig.6 Effect of AA concentrations on the balanced swelling ratio of composites

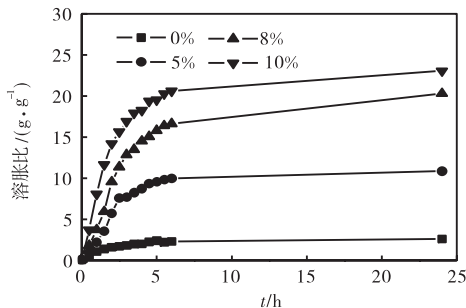


图 7 AA 添加量对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶溶胀动力学的影响

Fig.7 Effect of AA concentrations on the swelling kinetics of composites

复合水凝胶的溶胀比随着时间的延长,开始呈增大

趋势,但当时间延长到一定程度后,水凝胶的溶胀比几乎不变. 为了使其充分溶胀,选用 24 h 作为其溶胀平衡时间.

2.4 DSC 分析

PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 DSC 曲线如图 8 所示,相关数据见表 3. 从图 8 和表 3 可知: 随着 BC 添加量的增加,复合水凝胶熔点增大,熔融焓增加,结晶度增大. 对于不含 PAA 的水凝胶样品 PVA/BC(4%), 结晶度增大明显,且熔点比纯 PVA(230 °C)提高. 同时,也说明了加入 AA 使复合水凝胶的熔点降低. 复合水凝胶只出现一个熔融峰,这说明了组分之间具有一定的相容性.

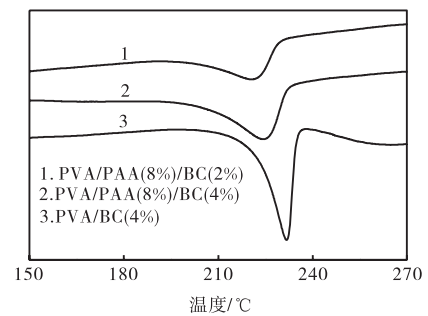


图 8 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curve of PVA/PAA/BC composites

表 3 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 DSC 结果
Tab.3 DSC parameters of PVA/PAA/BC composites

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PVA/PAA(8%)/BC(2%)	221.26	46.369 4
PVA/PAA(8%)/BC(4%)	224.48	58.647 9
PVA/BC(4%)	231.58	89.043 5

2.5 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的 pH 敏感性

从图 9 可以看出,复合水凝胶在 pH 为 5 的缓冲溶液中的平衡溶胀比有一个较大的突变,故 PVA/PAA/BC 复合水凝胶具有明显的 pH 敏感性.

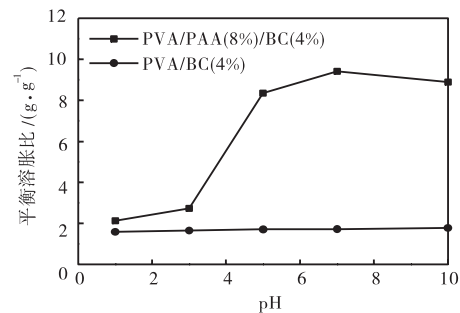


图 9 pH 对 PVA/PAA/BC 复合水凝胶的平衡溶胀比的影响
Fig.9 Effect of pH value on the balanced swelling ratio of composites

(下转第 35 页)