

可逆强韧聚乙烯醇基水凝胶的制备与性能研究

董 闯,金子大作,施冬健,陈明清*

(江南大学化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要:针对聚乙烯醇水凝胶制备复杂及综合性能不佳等问题,以天然香草酸和聚乙烯醇为原料,利用简单的一步混合法制备了强韧、高耗散的可逆水凝胶。通过 FT-IR、XRD、DSC、旋转流变仪和 SEM 对所得水凝胶的形貌结构及性能进行表征。结果表明,制得的水凝胶具有较高的结晶度,能够发生可逆的溶胶-凝胶转变。相对于冻融法制备的水凝胶,其最大应力以及断裂伸长率分别从 0.52 MPa、395% 提升到 1.31 MPa、600%,其能量耗散高达 3.8 MJ/m³、耗散系数为 85%,且拥有独特的可塑性。

关键词:氢键键合;香草酸;聚乙烯醇;强韧水凝胶;高能量耗散

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0218-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.044

Preparation and properties of reversible tough polyvinyl alcohol-based hydrogel

DONG Chuang, KANEKO Daisaku, SHI Dong-jian, CHEN Ming-qing*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: To simply the preparation and enhance the properties of polyvinyl alcohol-based hydrogel, a reversible hydrogel that is tough and has high energy dissipation is prepared through one step method with natural vanillic acid and polyvinyl alcohol aqueous solution as raw materials. The morphology and structure of the hydrogel are characterized by means of FT-IR, XRD, DSC, rotational rheometer and SEM. It is found that the prepared hydrogel possesses high crystallinity and exhibits reversible sol-gel transition. Compared with the hydrogel made by freeze-thaw method, the maximum stress and elongation-at-break of the prepared hydrogel increases from 0.52 MPa and 395% to 1.31 MPa and 600%, respectively. Its energy dissipation reaches as high as 3.8 MJ·m⁻³, and the dissipation factor is 85%. More importantly, the obtained hydrogel shows unique plasticity.

Key words: hydrogen bonding; vanillic acid; polyvinyl alcohol; tough hydrogel; high energy dissipation

聚乙烯醇(PVA)是一种半结晶的亲水性聚合物,兼具多种独特的性能,例如高强度和良好的生物相容性。由于PVA在水溶液中可通过氢键形成牢固的网络,因此PVA水凝胶已广泛用于生物医学和生物技术领域,如药物输送系统、组织工程、抗菌材料、支架材料和细胞封装等^[1-8]。

冻融法是获得PVA水凝胶的最常用方法之一,通过分子间或分子内的氢键作用形成结晶域进而发生物理交联^[9-13]。因此,氢键在构建PVA水凝胶的交联网络结构中起着关键作用,并对PVA水凝胶的诸多特性有很大影响。冻融法以其过程简单而闻名,不需要加入其他化学试剂就能获得凝胶,比化学交联和辐照交联具有较大优势,但冻融过程尚需要较严苛的条件(-20℃),冷冻-解冻过程花费较长的时间(1个周期约16h)。为了保证PVA水凝胶制备的简易性,同时增强氢键作用,加入可与PVA形

成氢键的小分子是一种有效的方法^[14]。

本文拟在PVA水溶液中引入天然香草酸(VA),充当交联剂以增强其与PVA链之间的氢键相互作用,一步制备强韧高能量耗散的可逆PVA水凝胶,不仅简化了冻融PVA水凝胶的制备过程,而且还间接增加了PVA的结晶度,形成致密的交联结构,以期获得具有良好机械性能和可逆溶胶-凝胶转变特性的PVA水凝胶。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PVA 1799,分析纯,购自国药集团;VA,分析纯,购自北京百灵威科技有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 测试与表征仪器

傅里叶红外光谱(FT-IR), Nicolet iS50, 测试范

收稿日期:2021-02-05;修回日期:2021-04-14

基金项目:2020年江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX20_0748)

作者简介:董闯(1994-),男,硕士生,主要从事高分子水凝胶材料的研究,1392825980@qq.com;陈明清(1962-),男,博士,教授,研究方向为高分子材料的合成,通讯联系人,mqchen@jiangnan.edu.cn。

围 $800 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 旋转流变仪, 美国 TA 公司 DHR-3, 频率测试在恒定 0.1% 应变、 25°C 下进行, 测试范围为 $0.1 \sim 100\text{ rad/s}$; 双立柱电子万能试验机, 美国 ITW 公司, 拉伸样品为哑铃状 ($15\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2\text{ mm}$), 拉伸速率为 50 mm/min ; X 射线衍射仪 (XRD), 德国布鲁克 AXS 有限公司, 测试范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$, 速度为 $5^\circ/\text{min}$; 差示扫描量热仪 (DSC), 德国耐驰仪器公司 204 F1 型, 升温速率为 20 K/min , 氮气流速为 20 mL/min ; 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立株式会社 S-4800, 测试样品在液氮下淬断、干燥并喷金。

1.3 实验步骤

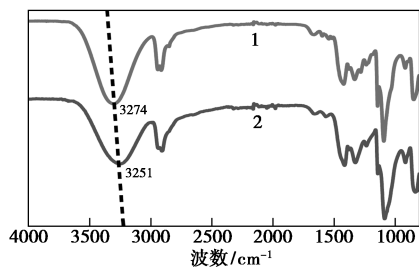
将 PVA (25 g) 溶于去离子水 (100 mL) 中, 并在 100°C 加热搅拌 3 h, 降温至 80°C ; 加入 1.68 g 的 VA, 保持在 80°C 持续搅拌直至获得均匀的混合溶液; 将获得的混合溶液倒入不同的模具中, 即可获得不同形状的水凝胶, 简称为 PVA-VA 水凝胶。

作为对照组的冻融水凝胶, 以相同浓度的 PVA 溶液在 -20°C 条件下冷冻 16 h、解冻 3 h 制备。简称为 FT 水凝胶。

2 结果与讨论

2.1 交联机理的研究

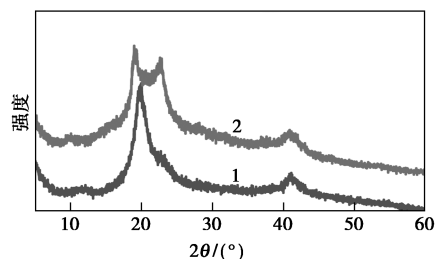
图 1 为 FT 水凝胶和 PVA-VA 水凝胶的 FT-IR 谱图。对于 FT 水凝胶, 在 $3\,274\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的一个宽峰, 是 $-\text{OH}$ 的非氢键和氢键键合的伸缩振动; 在 $2\,939$ 和 $2\,852\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的不对称和对称伸缩振动; 在 $1\,647$ 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于 $-\text{OH}$ 和 $\text{CH}-\text{OH}$ 的弯曲振动。当引入 VA 后, PVA 的 $-\text{OH}$ 峰发生明显的红移, 从 $3\,274$ 红移到 $3\,251\text{ cm}^{-1}$ 。这一显著变化意味着 VA 与 $-\text{OH}$ 基团产生了更强的氢键作用^[14-15], 在这一驱动力的作用下发生交联, 从而形成水凝胶。



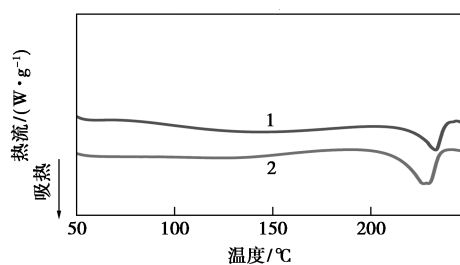
1—FT 水凝胶; 2—PVA-VA 水凝胶

图 1 样品的 FT-IR 谱图

为了分析所制备的水凝胶的结构, 对样品进行了 XRD 与 DSC 测试。图 2(a) 为 FT 与 PVA-VA 水凝胶样品的 XRD 图。二者都可以明显地观察到在 19.6° 和 40.8° 的特征衍射峰, 分别对应于半结晶 PVA 的 $(10\bar{1})$ 和 (102) 晶面。PVA-VA 水凝胶在 23.5° 处的新衍射峰对应于半结晶 PVA 的 (200) 晶面, 不同于冻融法 FT 水凝胶的结晶形态。为了准确测定其结晶度, 使用 DSC 进行表征^[16], 如图 2(b) 所示。计算得到 FT 和 PVA-VA 两种水凝胶的结晶度分别为 27.54% 和 29.58%, PVA-VA 水凝胶的结晶度稍高。结合 FT-IR 谱图可知, 新的氢键作用使 PVA-VA 水凝胶结晶度有所增加。



(a) XRD 图



(b) DSC 曲线

1—FT 水凝胶; 2—PVA-VA 水凝胶

图 2 样品的 XRD 图和 DSC 曲线

2.2 性能测定

图 3 为 PVA-VA 水凝胶的溶胶-凝胶转变外观照片。室温下 PVA-VA 呈凝胶状, 当升温至 70°C 时氢键解离, 转变为溶胶; 再次降至室温, 氢键重新形成得以恢复到凝胶状态。而 FT 水凝胶, 通过冻融产生微晶交联, 因此当温度升高同样会从凝胶转变为溶胶; 再次恢复到室温后, 温度未达冻融条件, 交联结构无法再生, 仍保持溶胶状态。



(a) 室温下的 PVA-VA 水凝胶

(b) 升温到 70°C 后的状态



(c)再次恢复到室温后的状态

图 3 PVA-VA 水凝胶的溶胶-凝胶转变

FT 和 PVA-VA 水凝胶的储能模量、损耗模量随角频率的变化如图 4 所示。无论是 FT 或 PVA-VA 水凝胶的储能模量都高于损耗模量,并且与角频率的变化没有直接关系,这意味者交联网络的形成。除此以外,在相同条件下,PVA-VA 水凝胶表现出比 FT 水凝胶更高的储能模量与损耗模量,这意味着相对于 FT 水凝胶,PVA-VA 水凝胶形成了更为紧密的网络。

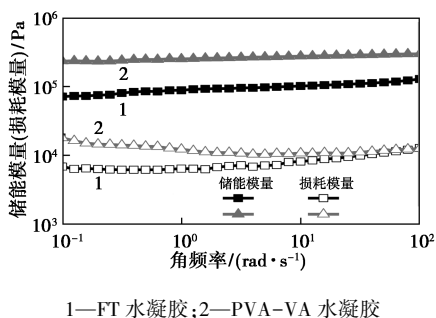


图 4 储能模量、损耗模量与角频率的关系

对两种水凝胶的力学性能进行了表征,其应力-应变曲线如图 5 所示。PVA-VA 水凝胶的断裂应力为 1.31 MPa,是 FT 水凝胶(0.52 MPa)的两倍多。PVA-VA 水凝胶的断裂伸长率(600%)也比 FT 水凝胶高得多,这主要得益于 PVA-VA 水凝胶更高的交联密度。

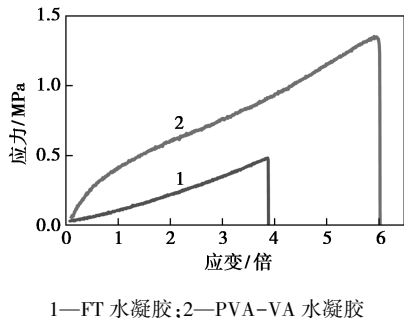


图 5 FT 水凝胶与 PVA-VA 水凝胶的应力-应变曲线

相比较于 FT 水凝胶,PVA-VA 水凝胶除了更为强韧外,还表现出不同于 FT 水凝胶的塑性。如

图 6(a)所示,在 200%的加载-卸载条件下,FT 水凝胶在卸载后表现出可忽略的永久性形变(约 5%),而 PVA-VA 水凝胶则产生了 41%的永久性变形。FT 水凝胶表现了典型的弹性形变,而 PVA-VA 水凝胶则显示出与众不同的塑性。为了进一步探究这一性质,对其进行了在不同应变倍数下的加载-卸载测试,结果如图 6(b)所示,随着加载应变的增加,耗散能和耗散系数都随之上升,特别在 600%加载时,PVA-VA 显示出 3.8 MJ/m³ 的能量耗散,耗散系数高达 85%,在承重生物医学领域作为关节软骨材料将具有广阔的发展潜力。

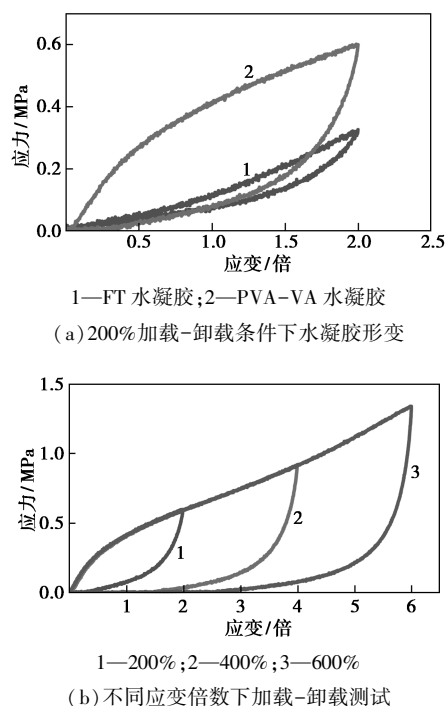
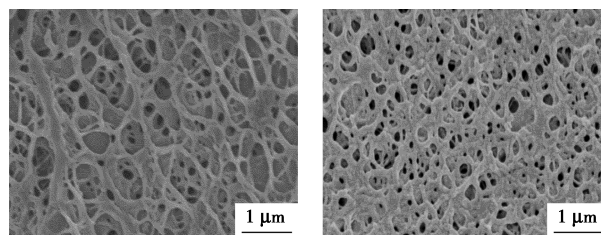


图 6 FT 水凝胶与 PVA-VA 水凝胶的加载-卸载曲线

2.3 水凝胶的微观形貌

为了分析 PVA-VA 水凝胶拥有不同于 FT 水凝胶的力学性能的原因,对其微观形貌进行了观察。如图 7 所示,FT 水凝胶和 PVA-VA 水凝胶都显示出典型的三维网络结构。FT 水凝胶的孔径约为



(a) FT 水凝胶 (b) PVA-VA 水凝胶

图 7 不同水凝胶的 SEM 图

0.5~0.8 μm ,而PVA-VA水凝胶拥有更小的孔径,约150 nm,即具有更高的交联密度,也是其更为强韧的原因。

3 结论

通过在PVA溶液中引入VA,室温下一步制备了PVA基水凝胶,并对其结构与性能进行了表征。该水凝胶拥有均匀、致密的网络结构,最大应力从0.52 MPa增加到1.31 MPa,断裂伸长率从395%增加到600%。表现出与冻融水凝胶不同的塑性形变,具有3.8 MJ/m³的能量耗散,耗散系数高达85%。由于制备的水凝胶通过小分子与PVA形成氢键交联,在高低温会因为氢键的解离和再形成而具有可逆的溶胶-凝胶转变能力。可以预见,通过这种方法制备出的水凝胶,在承重生物医学领域作为关节软骨材料将具有广阔的发展潜力。

参考文献

- [1] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, *et al.* Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(10): 932-937.
- [2] Jiao C, Chen Y, Liu T, *et al.* Rigid, strong thermo-responsive shape memory hydrogels transformed from poly(vinyl pyrrolidone-co-acryloxy acetophenone) organogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32707-32716.
- [3] Zhang L, Wang Z, Xu C, *et al.* High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(28): 10399-10406.
- [4] Grad S, Kupcsik L, Gorna K, *et al.* The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: Potential and limitations [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(28): 5163-5171.
- [5] Moutos F T, Freed L E, Guilak F A. A biomimetic three-dimensional woven composite scaffold for functional tissue engineering of cartilage [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(2): 162-167.
- [6] 章志斌, 杜国平, 李旺, 等. 冻融法制备微米级 Fe₃O₄/聚乙烯醇磁性水凝胶及其磁力学性能研究 [J]. *现代化工*, 2008, 28(9): 60-63.
- [7] 吴国杰, 崔英德, 柳宁, 等. 聚乙烯醇-壳聚糖互穿网络水凝胶的合成与性能研究 [J]. *现代化工*, 2006, 26(S1): 159-161.
- [8] Wang X, Yucel T, Lu Q, *et al.* Silk nanospheres and microspheres from silk/PVA blend films for drug delivery [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(6): 1025-1035.
- [9] Peppas N A, Peppas N A. Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1975, 176(11): 3433-3440.
- [10] Rosa C D, Auriemma F, Girolamo R D. Kinetic analysis of cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol)/water solutions by small-angle neutron scattering [M]// *Polymeric Cryogels*. Springer International Publishing, 2014.
- [11] Willcox P J, Howie D W, Schmidt-Rohr K, *et al.* Microstructure of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1999, 37(24): 3438-3454.
- [12] Baik S, Lee H J, Kim D W, *et al.* Bioinspired adhesive architectures: From skin patch to integrated bioelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1-18.
- [13] Joshi N, Suman K, Joshi Y M. Rheological behavior of aqueous poly(vinyl alcohol) solution during a freeze-thaw gelation process [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(9): 3452-3463.
- [14] Zhang S, Zhang Y, Li B, *et al.* One-step preparation of highly stretchable, conductive and transparent polyvinyl alcohol-phytic acid hydrogel for casual writing circuits [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32441-32448.
- [15] Cao J, Zhao X, Ye L. A facile method to fabricate super-strong and tough poly(vinyl alcohol) hydrogels with high energy dissipation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(22): 10705-10715.
- [16] Lin S, Liu X, Liu J, *et al.* Anti-fatigue-fracture hydrogels [J]. *Science Advances*, 2019, 5(1). DOI: 10.1126/sciadv.aau8528. ■
- [17] Kuppusamy S, Thavamani P, Venkateswarlu K, *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 944-968.
- [18] Feng T C, Cui C Z, Dong F, *et al.* Phenanthrene biodegradation by halophilic *Marteella* sp. AD-3 [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 113(4): 779-789.
- [19] Chang B V, Chang I T, Yuan S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 80(2): 145-149.
- [20] 卫昆, 陈烁娜, 尹华, 等. 蜡状芽胞杆菌对芘的降解特性及降解酶研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 506-512.
- [21] Song X H, Xu Y, Li G M, *et al.* Isolation, characterization of *Rhodococcus* sp. P14 capable of degrading high-molecularweight polycyclic aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(10): 2122-2128.
- [22] Makkar R S, Rockne K J. Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(10): 2280-2292.
- [23] Grimberg S J, Nagel J, Aitken M D. Kinetics of phenanthrene dissolution into water in the presence of nonionic surfactants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1480-1487.
- [24] Kuppusamy S, Thavamani P, Venkateswarlu K, *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 944-968.
- [25] Feng T C, Cui C Z, Dong F, *et al.* Phenanthrene biodegradation by halophilic *Marteella* sp. AD-3 [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 113(4): 779-789.
- [26] Chang B V, Chang I T, Yuan S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 80(2): 145-149.
- [27] Xu X Y, Chen X, Su P, *et al.* Biodegradation potential of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria strains enriched from Yangtze river sediments [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(5): 513-520. ■

(上接第217页)